

SCHEYLA ELSI CAMARGO ZECK

**UTILIZAÇÃO DE ESPUMAS URETÂNICAS NO TRATAMENTO DE
ÓLEO MINERAL ISOLANTE CONTAMINADO COM PCB**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Química, Curso de Pós-Graduação em
Química - Área de Concentração Química
Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.**

Orientadora: Prof. Dra. Sônia Faria Zawadzki

**Co-orientador; Dr. Eduardo Marques
Trindade**

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

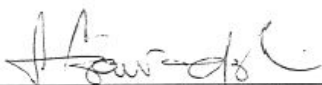
UTILIZAÇÃO DE ESPUMAS URETÂNICAS NO TRATAMENTO DE ÓLEO
MINERAL ISOLANTE CONTAMINADO COM PCB

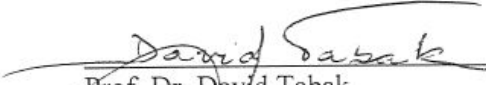
por

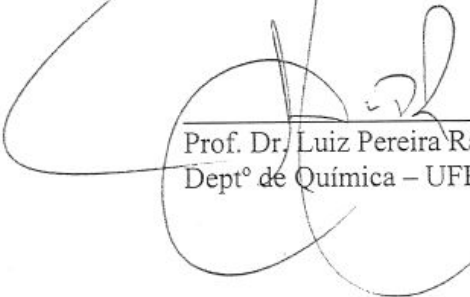
SCHEYLA ELSI CAMARGO ZECK

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof.^a. Dr.^a. Sônia Faria Zawadzki
Deptº de Química – UFPR

Prof. Dr. David Tabak
FIOCRUZ

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 18 de junho de 2004.

*NINGUÉM É TÃO GRANDE
QUE AINDA NÃO POSSA
APRENDER,
NEM TÃO PEQUENO QUE
NÃO POSSA ENSINAR.*

AGRADECIMENTOS

A todos que de maneira direta e indireta participaram de mais essa etapa da minha vida, através do auxílio na preparação deste trabalho ou das palavras de incentivo.

Ao professores Dr. David Tabak e Dr. Luiz Pereira Ramos.

Aos colegas do LABPOL, em especial a Soraia, a Juliana, a Caroline, o Rafael, o Rony, o Cleverson e o Paulo que sempre estiveram presentes para dar uma mãozinha e a professora Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

A todos do LACTEC que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação, ao Dr Eduardo Marques Trindade pela co-orientação.

Ao meu amigo-irmão Fábio Ricardo Bento, valeu por tudo.

Finalmente meu agradecimento especial a Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki pela orientação, compreensão e amizade. Sônia muito obrigada por tudo.

Dedico este trabalho ao meu pai *Ivo*, um exemplo a ser seguido por todos e a minha mãe *Shirley*, uma mãe e mulher fantástica. Ao meu irmão *Ricardo*, você vai ser sempre meu irmãozinho e a minha irmã *Suelen*, você também é um motivo de orgulho pra mim. Ao meu marido *Rodrigo*, a pessoa que preencheu minha vida. Amo vocês.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AF – anidrido ftálico
ATBF – anidrido tetrabromoftálico
BDO - butanodiol
CG – cromatografia gasosa
CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência
DBTL – dilaurato de dibutil estanho
DEG – glicol dietileno
DMF – dimetilformamida
FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC – cromatografia de permeação em gel
HCFC - hidroclorofluorocarbonos
HFC - hidrofluorocarbonos
IA – índice de acidez
IOH – índice de hidroxila
MDI – diisocianato de 4, 4'-difenilmetano
MDA - 4,4'-diaminodifenilmetano
Mn – massa molar numérica média
NBS – n-bromo-succinimida
NCO – grupo isocianato
NCS – n-cloro-succinimida
PBLH – polibutadieno líquido hidroxilado
PCB – bifenilas policloradas
PCDF – dibenzofuranos policlorados
PCDD – didioxinas policloradas
PET – poli (tereftalato de etileno)

PPG – poli(propileno glicol)

PU – poliuretano, ou espuma rígida de poliuretano

RMN – ressonância magnética nuclear

TDI - isômeros 2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno,

TGA - termogravimetria

RESUMO

As bifenilas policloradas (PCBs) estão entre as classes de compostos mais prejudiciais ao meio ambiente, sendo necessária a sua gradual eliminação, tendo em vista que, quando presente em seres vivos, aumenta o risco de aparecimento de câncer e de distúrbios hormonais, entre outros males. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de espumas uretânicas capazes de serem utilizadas no tratamento de óleos minerais isolantes contaminados com PCBs, para eliminação dos mesmos por um processo de adsorção. As espumas foram preparadas a partir de diferentes polióis, halogenados ou não-halogenados, sendo os mesmos constituídos por anidrido ftálico-dietilenoglicol; anidrido tetrabromo-ftálico-dietilenoglicol; poli(tereftalato de etileno) transesterificado; poli(tereftalato de etileno) transesterificado halogenado (bromado ou clorado). O poliálcool à base de PET foi obtido através de reações de degradação do material virgem bem como de embalagens comerciais pós-consumo, tornando esta utilização uma alternativa para reciclagem deste tipo de material. A formação dos polióis foi comprovada por técnicas analíticas. Na espectroscopia na região do infravermelho foi observada a banda referente ao grupamento hidroxila entre 3400 e 3500 cm^{-1} além das bandas características do PET. Através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi obtida uma relação de 1:2,35 na integração das áreas dos picos de hidrogênios aromáticos e alifáticos. Por análise titulométrica dos índices de hidroxila e de carboxila foram obtidos valores de 4,39 e 159,83 mgKOH/g de amostra para o produto oriundo do PET_{virgem} e 3,97 e 159,53 mgKOH/g de amostra para o produto obtido a partir do PET_{rejeito}. Através de cálculos teóricos (utilizando os índices de hidroxila e de carboxila) foram obtidos valores de massa molar numérica média de 683 e 686 para os dois produtos respectivamente. A análise termogravimétrica

mostrou que o produto da reação de transesterificação do PET é menos resistente à temperatura quando comparado ao PET_{virgem} ou PET_{rejeito}. O poliol à base de PET foi modificado quimicamente através de reações de halogenação sendo que estas modificações foram realizadas de maneira a criar sítios ativos com potencial capacidade de remover, por adsorção, os compostos halogenados (PCBs) contidos no óleo mineral isolante. O eficiência do processo utilizado para reações de bromação e de cloração foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho com o aparecimento da banda característica de halogênio-carbono em aproximadamente 700 cm⁻¹. Através da comparação da integração das áreas dos picos de hidrogênio aromáticos e alifáticos do poliol halogenado e não-halogenado obtidos na análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, pôde ser observada uma substituição de 22% dos hidrogênios do anel aromático por halogênio. A análise termogravimétrica mostrou que o poliol do PET depois de halogenado tem maior resistência à temperatura devido à presença dos átomos de bromo ou de cloro. Foram obtidas espumas contendo os polióis, as quais foram submetidas aos testes de adsorção com óleo mineral isolante contaminado com teor conhecido de PCB. De um modo geral, as espumas mostraram-se como potenciais materiais adsorventes no tratamento e na purificação do óleo mineral isolante contaminado, sendo que a espuma preparada a partir do PET clorado adsorveu cerca de 53% do PCB em vinte minutos de ciclo, enquanto que a espuma do PET bromado adsorveu aproximadamente 42% do contaminante em seis horas de ciclo. Os resultados revelaram que as espumas preparadas com PET reciclado podem ser utilizadas eficientemente, mostrando que a metodologia desenvolvida neste trabalho consiste numa alternativa promissora para a reciclagem do PET e para o tratamento de óleos contaminados com PCBs.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are among to the most harmful compounds to the environment, needing to be necessary their gradual elimination. When of their presence in living beings, PCBs increase the cancer and hormonal disturbances risk, among other diseases. This work aims at developing utethanic foams with potential ability to be used in the treatment of PCBs contaminated insulating mineral oil, through an adsorption process. The foams were prepared from different polyols, halogenated or non-halogenated, and are constituted by phthalic anhydride-diethyleneglycol; tetrabromophthalic anhydride-diethyleneglycol; transesterified poly(ethylene terephthalate); transesterified halogenated poly(ethylene terephthalate) (brominated and chlorinated). The PET based polyol was prepared from the virgin material as well as from used commercial packages, making this last use an alternative for the material recycling. The polyol formation was confirmed by several analytical techniques. In the Fourier-transformed infrared was observed a band between 3400 and 3500 cm^{-1} (hydroxyl group), besides the PET characteristic bands. Through hydrogen nuclear magnetic resonance was obtained a 1:2.35 relationship in pick areas integration of aromatic-aliphatic hydrogens. The hydroxyl and carboxyl contents were assayed by titrimetric analysis. For virgin PET, values of 4.39 and 159.83 mg KOH/g were obtained for hydroxyl and carboxyl contents, respectively. For reject PET, values of 3.97 and 159.53 mg KOH/g were found. Through theoretical calculations, using hydroxyl and carboxyl contents, number-average molar masses of 683 and 686 were obtained for virgin PET and reject PET, respectively. Thermogravimetric analysis showed that the transesterified PET is less resistant to the temperature, when compared to the virgin PET or to the reject PET. The PET based polyol was chemically modified by halogenation reactions, aiming at creating active sites potentially able to remove the PCBs from the insulation mineral

oil by adsorption. The bromination and chlorination reactions were confirmed by Fourier-transformed infrared, with a characteristic 700 cm^{-1} band (halogen-carbon band). A 22% substitution of the aromatic ring hydrogens by halogens could be observed in the hydrogen nuclear magnetic resonance by the comparison of pick areas integration. The thermogravimetric analysis showed that halogenated PET based polyol has larger resistance to the temperature, due to the presence of the bromine or chlorine atoms. The polyol foams were submitted to the adsorption test with PCB contaminated insulating mineral oil. In general, the foams acted as potentials adsorbing material for the contaminated mineral oil treatment and purification. The foam prepared from chlorinated PET adsorbed about 53% of PCB in 20 minutes of cycle, while the foam obtained from brominated PET adsorbed approximately 42% of the contaminant in 6 hours. The results indicated that the foams prepared from recycled PET can be efficiently used and that the methodology developed in this work may be an alternative for the PET recycling and for the reclaiming of PCBs contaminated mineral oils.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	XVI
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Bifenilas policloradas.....	1
1.1.1 A estrutura química dos PCBs.....	1
1.1.2 As propriedades e usos dos PCBs.....	2
1.1.3 Alguns aspectos sobre efeitos toxicológicos dos PCBs.....	3
1.1.4 Mecanismos de entrada dos PCBs no ambiente.....	4
1.1.5 Ocorrência ambiental.....	5
1.1.5.1 - Atmosfera/Ar.....	5
1.1.5.2 - Água/Sedimento.....	5
1.1.5.3 - Os PCBs e os seres vivos.....	6
1.1.6 Métodos de Degradação dos PCBs.....	6
1.1.7 PCBs no Brasil.....	7
1.2 Espumas de poliuretano.....	8
1.2.1 Histórico.....	10
1.2.2 Matérias-primas.....	10
1.2.2.1 - Extensores de cadeia.....	11
1.2.2.2 – Agentes de ligação cruzada.....	11
1.2.2.3 – Aditivos.....	12
1.2.2.3.1 – Surfactantes.....	12

1.2.2.3.2 – Catalisadores.....	12
1.2.2.3.3 - Agentes de expansão.....	14
1.2.2.4 – Isocianatos.....	14
1.2.2.5- Polióis.....	21
1.2.2.6 - Polióis obtidos por reciclagem.....	23
1.2.2.6.1 - Reciclagem de polímeros.....	23
1.2.2.6.2 - Processos de reciclagem de polímeros.....	23
1.2.2.6.2.1 – Reciclagem mecânica.....	23
1.2.2.6.2.2 – Reciclagem energética.....	24
1.2.2.6.2.3 – Reciclagem química.....	24
1.2.2.6.2.3.1 - Solvólise de polímeros.....	24
1.2.2.6.2.3.2 – Glicólise de polímeros.....	25
1.2.2.6.4 - Embalagens PET.....	25
1.2.2.6.5 -Glicólise de rejeitos de PET.....	26
1.3 Espumas uretânicas flexíveis de PET halogenadas.....	27
1.3.1 – Halogenação do benzeno.....	28
2. OBJETIVOS.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1 Reagentes especiais.....	32
3.2 Técnicas empregadas.....	32
3.2.1 Formulações das espumas.....	32
3.2.1.1 - Espumas de polioliol comercial (AROFIBRA).....	32
3.2.1.2 - Espumas de polioliol (PBLH e / ou PPG).....	33

3.2.2	Reações de obtenção do padrão de poliol halogenado.....	33
3.2.3	Reações de transesterificação do poli (etileno tereftalato) – PET.....	34
3.2.3.1-	Reação de modificação do PET transesterificado.....	34
3.2.3.1.1	Modificação com n-cloro succinimida.....	34
3.2.3.1.2	Modificação com Br ₂	35
3.3	Caracterização dos produtos poliméricos	36
3.3.1	Dosagem dos grupos carboxila.....	36
3.3.2	Dosagem dos grupos hidroxila.....	36
3.3.3	Análise por infravermelho (IV).....	37
3.3.4	Análise de ressonância magnética nuclear (RMN).....	37
3.3.5	Análise de cromatografia de permeação em gel	38
3.3.6	Análise térmica.....	38
3.3.7	Ensaio de adsorção.....	39
3.4.7.1	– Ensaio em escala laboratorial.....	38
3.4.7.2	– Ensaio em escala piloto.....	39
3.3.8	Determinação do teor de PCB.....	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1.	Formulações das espumas.....	40
4.1.1.	Espumas de poliol comercial (AROFIBRA).....	40
4.1.2.	Espumas de poliol (PBLH e / ou PPG).....	41
4.2.	Caracterização dos produtos das esterificações do anidrido ftálico e do anidrido tetra bromo ftálico com dietileno glicol e butanodiol.....	45
4.3.	Reações de transesterificação do PET puro e do PET comercial.....	50
4.4.	Reação de modificação do PET transesterificado.....	58

4.4.1. Modificação com a N-cloro succinimida.....	58
4.4.2. Modificação com a N-bromo succinimida.....	63
4.4.3. Modificação com o bromo elementar.....	67
4.5. Espumas com os polióis sintetizados.....	71
4.6. Testes piloto de adsorção.....	71
4.6.1 – Ensaio em escala laboratorial.....	71
4.6.2 – Ensaio em escala piloto.....	72
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	78
7. ANEXO I	85

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA BÁSICA DAS BIFENILAS POLICLORADAS.....	2
FIGURA 2 – ESQUEMA DA LIGAÇÃO URETÂNICA.....	8
FIGURA 3 – POLIURETANO GENÉRICO.....	9
FIGURA 4 – ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO GRUPO ISOCIANATO.....	15
FIGURA 5 – FORMAÇÃO DE UM DERIVADO DO ÁCIDO CARBÂMICO.....	16
FIGURA 6 – FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES ALOFANATO E BIURETO.....	17
FIGURA 7 – DIMERIZAÇÃO E TRIMERIZAÇÃO DOS ISOCIANATOS.....	18
FIGURA 8 – FORMAÇÃO DE UMA CARBODIIMIDA.....	18
FIGURA 9 – REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM A ÁGUA.....	19
FIGURA 10 – ISÔMEROS DO MDI.....	21
FIGURA 11 – TRANSESTERIFICAÇÃO DO PET COM DEG.....	26
FIGURA 12 – HALOGENAÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS POR BROMO LÍQUIDO.....	28
FIGURA 13 – FORMAÇÃO DO ELETRÓFILO.....	28
FIGURA 14 – HALOGENAÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS.....	29
FIGURA 15 – FORMAÇÃO DO POLIOL DO ANIDRIDO FTÁLICO COM DIOL.....	45
FIGURA 16 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO ATBF-DEG E AF-BDO.....	46
FIGURA 17 – CROMATOGRAMA OBTIDO POR CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS ATBF-DEG E AF-DEG.....	48
FIGURA 18 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS ATBF-DEG E AF-DEG.....	49
FIGURA 19 - TRANSESTERIFICAÇÃO DO PET COM DIETILENO GLICOL.....	51

FIGURA 20 – ESPECTRO DE IVTF DO PET.....	52
FIGURA 21 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E PET-BDO.....	53
FIGURA 22 – CROMATOGRAMA DE ANÁLISE DE CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS PET-DEG (REJEITO) E PET-DEG (VIRGEM).....	54
FIGURA 23 – ESPECTRO DE RMN ^1H DO PET-DEG _{REJEITO}	55
FIGURA 24 – MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PET.....	56
FIGURA 25 – MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PET-DEG DESCRITO NA LITERATURA.....	57
FIGURA 26 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PET E DO PET-DEG.....	57
FIGURA 27 – REAÇÃO DE CLORAÇÃO DO PET TRANSESTERIFICADO.....	58
FIGURA 28 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E DO PET-DEG-CL.....	59
FIGURA 29 – DEPT ^{13}C DO PET-DEG-CL.....	60
FIGURA 30 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO PET-DEG-CL.....	60
FIGURA 31 – CROMATOGRAMA DE ANÁLISE DE CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS PET-DEG-CL.....	62
FIGURA 32 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS PET-DEG E PET-DEG-CL...	62
FIGURA 33 – REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO PET TRANSESTERIFICADO.....	63
FIGURA 34 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E DO PET-DEG-BR.....	64
FIGURA 35 – DEPT ^{13}C DO PET-DEG-BR.....	65
FIGURA 36 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO PET-DEG-BR.....	65
FIGURA 37 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS PET-DEG-BR.....	66
FIGURA 38 – REAÇÃO DE BROMAÇÃO COM Br_2 DO PET TRANSESTERIFICADO.....	67

FIGURA 39 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG-BR2.....	68
FIGURA 40 – DEPT ^{13}C DO PET-DEG-BR2.....	69
FIGURA 41 – ESPECTRO DE RMN DE H^1 DO PET-DEG-BR2.....	69
FIGURA 42 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRODUTO PET-DEG-BR2.....	70
FIGURA 43 – PLACAS DE ESPUMA.....	72
FIGURA 44 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO.....	72
FIGURA 45 – GRÁFICO DE ADSORÇÃO DA ESPUMA À BASE DE AF-DEG E ATBF-DEG.....	74
FIGURA 46 – GRÁFICO DE ADSORÇÃO DA ESPUMA COM PET-DEG, PET-DEG-CL E PET-DEG-BR.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – DIISOCIANATOS MAIS UTILIZADOS.....	20
TABELA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLIÓIS MAIS UTILIZADOS.....	22
TABELA 3 – FORMULAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIOL COMERCIAL.....	40
TABELA 4 – FORMULAÇÃO DAS ESPUMAS.....	42
TABELA 5 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO AF E ATBF.....	47
TABELA 6 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS ATBF-DEG E AF-DEG.	50
TABELA 7 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DOS PRODUTOS DO PET.....	55
TABELA 8 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-CL.....	61
TABELA 9 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-BR.....	66
TABELA 10 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-BR2.....	70

1– INTRODUÇÃO

1.1 - Bifenilas policloradas

Os PCBs (é o acrônimo derivado do inglês *polychlorinated biphenyls* para as bifenilas policloradas) foram utilizados por cerca de 50 anos como isolantes elétricos, se constituindo no fluido mais adequado para a refrigeração e para o isolamento de transformadores utilizados no setor elétrico. Sua utilização foi proibida nos Estados Unidos em 1977 e no resto do mundo em 1980 devido à sua alta toxidez e capacidade bioacumulativa ^[1].

A partir da proibição da utilização dos PCBs como isolantes, os óleos minerais passaram a ser mais utilizados. Porém, o processo de substituição das bifenilas policloradas pelo óleo mineral nos transformadores não foi adequado. Isso fez com que a maioria do óleo hoje utilizado apresente, ainda, vestígios de PCB, quantidades essas que, mesmo chegando ao nível de mg/kg, fazem com que o óleo considerado como passivo ambiental.

1.1.1 - A estrutura química dos PCBs

Embora o benzeno seja um composto muito estável, seu aquecimento a temperaturas muito elevadas pode romper as ligações carbono-hidrogênio. Tal fato é explorado comercialmente quando o benzeno é aquecido até cerca de 750°C em presença de chumbo como catalisador para formar bifenila, uma molécula na qual dois anéis de benzeno encontram-se unidos por uma ligação simples formada entre dois átomos de carbono que perderam um átomo de hidrogênio cada.

Como no caso do benzeno, se a bifenila reage com o cloro em presença de cloreto férrico como catalisador, alguns de seus átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro. Quanto maior a quantidade de cloro inicialmente presente e quanto maior for o tempo e a pressão para o transcurso da reação, maior

será a extensão (média) da cloração da molécula de bifenila. Os produtos resultantes são bifenilas policloradas (Figura 1). A reação de bifenila com cloro produz uma mistura de muitos dos 209 congêneres da família dos PCBs. As proporções exatas dos congêneres dependem da razão molar entre o cloro e a bifenila, do tempo, da temperatura e da pressão da reação. Muitos PCBs não foram isolados com finalidade comercial; eles foram vendidos sob a forma de misturas provenientes do fracionamento parcial dos PCBs, nas quais o teor médio de cloro varia de 21 a 68%.

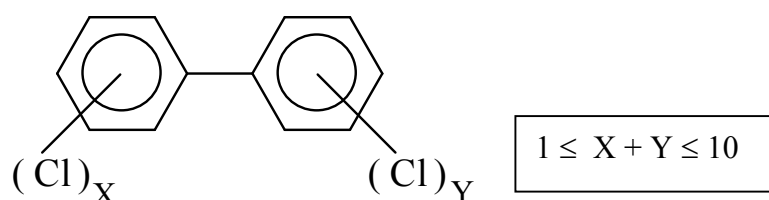


FIGURA 1- ESTRUTURA BÁSICA DAS BIFENILAS POLICLORADAS

São 209 congêneres possíveis de PCBs, estes foram produzidas em vários países, com diferentes denominações, tais como: com a marca “*Phenoclo*” na França; “*Kanechlor*” no Japão; “*Clophen*” na Alemanha, “*Fenclo*” na Itália e nos Estados Unidos pela Monsanto, que foi o principal produtor mundial, com a marca “*Aroclor*”, sendo comercializado no Brasil com nome “*Ascarel*”^[2,3].

1.1.2 - As propriedades e os usos dos PCBs

Todos os PCBs são insolúveis em água mas são solúveis em meios hidrofóbicos, tais como substâncias gordurosas e oleosas. Do ponto de vista comercial, eles tornaram-se atrativos porque são líquidos quimicamente inertes; têm pressão de vapor baixa, sua produção não é cara e são excelentes isolantes elétricos. A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se, principalmente, às suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se a alta constante dielétrica e a elevada estabilidade térmica. Isso possibilitou o emprego de misturas técnicas

contendo PCBs em diversos setores industriais, fazendo com que a produção mundial acumulada fosse de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40%(300.000 toneladas) de todo PCB fabricado entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso principalmente em equipamentos elétricos ^[1,2].

1.1.3 - Alguns aspectos sobre os efeitos toxicológicos dos PCBs

Desde 1950 há o interesse pela poluição provocada por compostos organomercuriais, devido às possíveis evidências de malefícios da sua utilização. O mesmo não ocorria com os PCBs pois, considerando seu uso, predominantemente industrial, não chamava atenção principalmente por não terem sido constatados quaisquer problemas com o uso destes compostos. Somente a partir de 1966 os PCBs foram considerados como poluentes do meio ambiente. A partir desta data os efeitos toxicológicos e bioquímicos das misturas de congêneres individuais têm sido estudados principalmente em peixes^[4], células de mamíferos e até mesmo no homem^[5].

Estudos toxicológicos realizados em cobaias têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos vivos, tendo sido observados distúrbios na maturação sexual dos mesmos. Isso faz com que, no ambiente, esses efeitos possam se propagar ao longo de toda a cadeia trófica, através da bioacumulação, afetando todas as espécies.

Nos seres humanos as conseqüências da contaminação por PCBs somente puderam ser avaliadas no caso de exposição em acidentes ou por exposição ocupacional. Nesses casos, os principais sintomas observados foram: cloracne, hiperpigmentação, problemas oculares, além da elevação do índice de mortalidade

por câncer no fígado e vesícula biliar. Contudo os efeitos mais significativos da exposição às misturas, diz respeito à sua toxicidade reprodutiva em pessoas e animais. De acordo a literatura, crianças de mães com altos níveis de PCBs, sofreram algum retardo no crescimento e obtiveram uma pontuação menor em certos testes de memória. Tais efeitos ocorreram em consequência da transferência de PCBs no útero materno, e sua persistência nas crianças até, no mínimo, a idade de dez anos ^[5].

1.1.4 - Mecanismos de entrada dos PCBs no ambiente

Embora a produção e o uso de muitos compostos organoclorados tenham sido banidas de alguns países, consideráveis quantidades de PCBs podem estar armazenadas em áreas de depósitos de resíduos. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de PCBs encontra-se localizada em áreas de países em desenvolvimento. As legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos contendo PCBs, mas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham PCBs até o término de suas vidas úteis, tornando-os, assim, possíveis fontes de contaminação ambiental.

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs no ambiente são: a) acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs; b) vaporização de componentes contaminados com PCBs; c) vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor; d) vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs; e) armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo contaminado; f) fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs e g) efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

O destino e o comportamento dos congêneres de PCBs no ambiente é influenciado pelas suas propriedades físico-químicas, principalmente pressão de vapor, dispersabilidade em água e lipofilicidade. Congêneres menos clorados

possuem pressão de vapor e solubilidade em água maior do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem um grande efeito na persistência dos congêneres individuais e sua distribuição entre os diferentes compartimentos ambientais. Além disso, as fontes dominantes de PCBs são as formulações técnicas, e suas composições variam em função da quantidade de cloro na molécula ^[6].

1.1.5 - Ocorrência ambiental

1.1.5.1 - Atmosfera/Ar

A entrada de PCBs e outros poluentes como dioxinas e furanos na atmosfera ocorre principalmente devido à combustão e volatilização de material organoclorado, possibilitando o seu transporte mesmo para áreas remotas como o continente Antártico e o Ártico. Na atmosfera, os PCBs e outros poluentes estão distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado. Essa distribuição é influenciada principalmente pela temperatura ambiente e pela pressão de vapor. Em geral os PCBs contendo até 5 átomos de cloro são encontrados predominantemente na fase gasosa, enquanto que os congêneres contendo mais que 5 átomos de cloro são encontrados no material particulado. A concentração de PCBs na atmosfera, em clima tropical, varia de 74 a 46000 g/m³, dependendo da distância da fonte de emissão ^[7].

1.1.5.2 - Água/Sedimento

A diversidade de contaminantes lançados nos corpos d'água torna o ambiente aquático um importante reservatório global para a reciclagem de compostos orgânicos hidrofóbicos. Os PCBs e outros poluentes são incorporados às águas principalmente através de pontos de descarga industrial e urbana nos rios, lagos e águas costeiras. Desse modo, onde a correnteza é mais forte, ocorre uma maior dispersão dos poluentes além da maior mobilidade do sedimento contaminado. Isso

torna as trocas entre as interfaces ar-água e sedimento-água cruciais para o entendimento do fluxo dos compostos orgânicos hidrofóbicos entre estes compartimentos ^[7].

1.1.5.3 - Os PCBs e os seres vivos

Devido à grande estabilidade química e à ampla disseminação de produtos contendo PCBs, principalmente na primeira metade deste século, foi possível encontrá-los na cadeia alimentar, preponderantemente devido à descarga direta ou indireta no ambiente. Compartimentos contaminados, tais como solos ou sedimentos atuam como reservatório destes compostos, possibilitando a contaminação da biota^[5].

A entrada dos PCBs na cadeia alimentar é devida, principalmente, às suas propriedades físico-químicas. Estes compostos podem passar, ao longo da cadeia alimentar, por um processo de bioacumulação. Espécies predadoras apresentam tendência aos altos fatores de bioacumulação de PCBs em relação às suas presas. Deste modo o homem, por ocupar o topo da cadeia trófica, está sujeito a um maior risco de exposição a estes contaminantes que, quando presentes nos alimentos consumidos, encontram-se em concentrações 100 vezes superiores às das encontradas em águas. Esse acúmulo de contaminantes nos tecidos dos organismos ocorre através de qualquer via, incluindo ingestão e contato direto com a água, alimento e sedimento contaminado^[6].

1.1.6 - Métodos de degradação dos PCBs

Devido à grande estabilidade química, os PCBs são compostos de difícil destruição sendo necessário procedimentos específicos como processos químicos, térmicos ou bioquímicos, para destruí-los. Esses procedimentos, denominados intencionais, devem ser perfeitamente controlados para evitar a formação de

compostos como PCDDs (dibenzodioxinas policloradas) e PCDFs (dibenzofuranos policlorados).

Na degradação dos PCBs classificada como intencional, geralmente é empregada alta temperatura ou processos catalíticos.

O método mais consagrado para eliminação de grandes quantidades de PCBs é a incineração em altas temperaturas (acima de 1100°C). Contudo, devido às dificuldades inerentes a esse processo, existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos. Dentre estes pode ser destacada a formação de PCDFs devido ao processo de queima incompleta dos PCBs ^[9].

1.1.7 - PCBs no Brasil

No Brasil os dados estatísticos apresentados por órgãos governamentais responsáveis pela entrada de PCBs no país são conflitantes quando comparados com dados fornecidos pela iniciativa privada. Os Estados Unidos foram o maior fornecedor de PCBs para todo o parque industrial brasileiro, onde o setor elétrico-eletrônico, entre outros, foi o principal consumidor.

Como as leis brasileiras não obrigam a substituição de equipamentos contendo PCB, estes se tornaram fontes em potencial de contaminações. Durante uma invasão e depredação de uma subestação do metrô por moradores do local, ocorreu o vazamento de 400 litros de Ascarel provenientes de dois transformadores. Nesse evento foram intoxicados cerca de nove moradores, sendo que se suspeita da morte de uma criança que apresentara manchas avermelhadas por todo o corpo dois dias depois do vazamento.

A imprensa também relata o vazamento em 1987 de 10 mil litros de Ascarel, na subestação de Furnas Centrais Elétricas S.A que atingiu o solo e contaminou funcionários.

Durante procedimentos para verificação da contaminação de amostras de óleo isolante de capacitores e transformadores, provenientes de empresas nacionais geradoras de energia, constatou-se que 96% desses óleos continham misturas de *Aroclor* \hat{a} com quantidades variando de 3 mg/Kg até resultados superiores a 1000 mg/kg .

Apesar de toda a periculosidade intrínseca que os PCBs apresentam, somente na década de 80 é que foram iniciadas as primeiras avaliações sobre o impacto do uso de PCBs . Associado a esta carência de informação sobre a distribuição de PCBs em nosso país encontra-se o risco potencial de existirem parques industriais instalados próximos às regiões ricas em recursos naturais. Este estoque de PCBs precisa ser inventariado e, acima de tudo, seu armazenamento e destruição devem ser permanentemente fiscalizados, prevenindo a contaminação do ambiente.

Ao lado deste controle, também devem ser feitos esforços para o desenvolvimento de processos para a recuperação de áreas e materiais já contaminados com PCBs ^[10]. Uma forma de tratamento seria preparar filtros que pudessem reter o PCB em fluídos isolantes, sendo que o material proposto neste trabalho para este fim consiste em espumas uretânicas funcionalizadas.

1.2 - Espumas de poliuretano

A primeira síntese de um poliuretano foi feita por Otto Bayer e seus colaboradores, em 1937. A ligação característica destes polímeros é a uretânica Figura 2 ^[11].

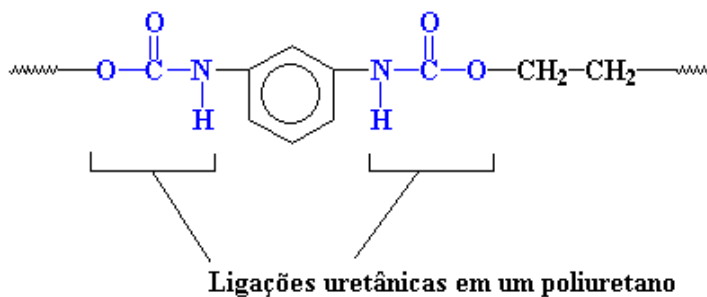


FIGURA 2 – ESQUEMA DA LIGAÇÃO URETÂNICA

Os poliuretanos (ou PUs) são polímeros industrialmente importantes e comercialmente usuais, devido à variedade dos grupos constitutivos e da possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros), que permite a adaptação do processamento e da composição para a obtenção de materiais que podem suprir as mais variadas exigências, quando da sua aplicação. Sendo assim, um poliuretano, tipicamente, pode conter grupamentos:

a) aromáticos, b) alifáticos, c) cíclicos, d) amidas, e) uréia, f) éster e g) éter, entre outros. A quantidade, a distribuição e o tipo de grupamentos presentes na estrutura do poliuretano são fatores que dependem dos monômeros utilizados e do método de síntese empregado, e que acabam por definir a aplicabilidade do polímero final.

A reação de formação de uma ligação uretânica está descrita genericamente na Figura 3 ^[12].

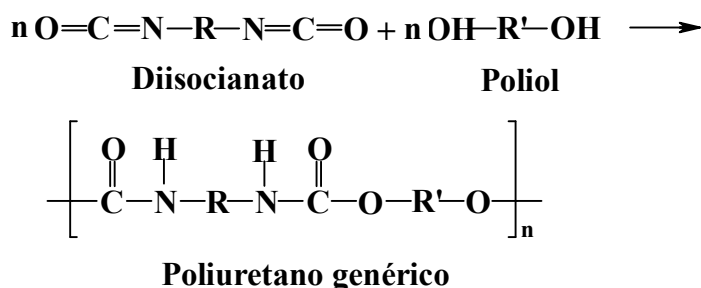


FIGURA 3 – POLIURETANO GENÉRICO

São várias as aplicações dos poliuretanos. Dentre elas, podemos destacar os elastômeros, as espumas flexíveis e as espumas rígidas, que compõem a maior fração do mercado de PU. Como o presente projeto se insere na área de espumas, a seguir serão abordados alguns tópicos deste segmento de aplicação ^[13]. As espumas flexíveis de PU possuem células abertas, permeáveis ao ar. São reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, oferecendo conforto aos seres humanos ^[12].

1.2.1 - Histórico

As primeiras espumas flexíveis comerciais foram fabricadas em 1951, utilizando polióis-poliésteres. Essas espumas foram comercializadas em 1958, utilizando formulações com catalisadores à base de estanho e aminas terciárias, além de silicones especiais, como estabilizadores. Em 1964 surgiram as espumas de alta resiliência (HR), curadas a frio, utilizando uma mistura de diisocianato de tolueno e diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, os quais reagem com polióis-poliésteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias. Nessa mesma época surgiram as espumas semi-rígidas com propriedades específicas de amortecimento, utilizando apenas diisocianato de 4,4'-dimetilfenileno polimérico^[14].

Atualmente as espumas flexíveis representam o maior segmento de consumo de PU's, sendo utilizadas para a fabricação de colchões, estofados, artigos domésticos, vestuário, além de para fins industriais como na indústria automotiva. Em 1995 o consumo mundial de poliuretano já ocupava a sexta posição entre os principais termoplásticos comercializados, atingindo cerca de 4,5 milhões de toneladas, com 60% representados por colchões e estofados, 35% na área automotiva e 5% como embalagens. No Brasil, a fabricação de blocos de espumas flexíveis de PU começou nos anos 60, com a importação das matérias-primas. Nos anos 70, iniciou-se a fabricação local de polióis poliésteres e diisocianato de tolueno, sendo que em 2000, foram fabricados 16 milhões de colchões consumindo 150 mil toneladas de espumas flexíveis de PU, com densidade média, variando desde 8 até 45 kg/m³, a média sendo de 20 kg/m³^[12].

1.2.2 – Matérias-primas

Nos processos de fabricação de espumas, são utilizadas diferentes matérias-primas, como catalisadores, surfactantes, agentes de expansão auxiliares, isocianatos, polióis, etc. Os polióis e os isocianatos são os principais componentes

das espumas que determinam as porcentagens dos demais componentes, descritos nos itens a seguir.

1.2.2.1 - Extensores de cadeia

Para obter um poliuretano de alta massa molar, utilizam-se compostos di- ou tri-funcionais, de baixa massa molar, com átomos de hidrogênio ativo em suas estruturas. Esses materiais são denominados extensores de cadeia quando a funcionalidade é igual a 2 ($f=2$).

Extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de poliuretanos (álcoois) ou de poliuréia (aminas). Estes segmentos rígidos podem segregar-se, resultando em aumento no módulo e da temperatura de transição vítrea (T_g) do segmento rígido do polímero. Sem um extensor de cadeia, o poliuretano formado diretamente da reação do polioliol com o diisocianato, geralmente tem propriedades mecânicas desfavorecidas^[16, 17].

1.2.2.2- Agentes de ligação cruzada

Os agentes de ligação cruzada, apresentam a funcionalidade maior ou igual a três. Formadores de ligações cruzadas são usados para aumentar o número de ligações covalentes em poliuretanos rígidos como as espumas rígidas e também nas semi-rígidas. Os agentes de cura são utilizados tanto na obtenção de poliuretano pelo processo de uma etapa quanto pelo processo de prepolímero. As diaminas aromáticas são as mais utilizadas por serem menos reativas que as alifáticas, resultando num tempo de cura maior, fator importante na tecnologia de prepolímeros. Os segmentos rígidos da poliuréia formada apresentam grande densidade de ligações secundárias, que são responsáveis pelas melhores propriedades do poliuretano^[16, 17].

1.2.2.3 - Aditivos

Os aditivos ou agentes auxiliares atuam no controle da velocidade de reação e das características do produto final. Em se tratando do controle da velocidade, reações competitivas devem ser influenciadas ou controladas através da adição de catalisadores específicos. Na manufatura das espumas, os processos da química coloidal são muito importantes; por isso, agentes de modificação de tensão superficial são necessários.

Ainda podem ser necessários agentes antienvelhecimento, retardantes de chamas, pigmentos, cargas, reforços, desmoldantes, corantes e biocidas, entre outros. A seguir, serão abordados alguns aspectos dos aditivos mais usuais ^[11, 16].

1.2.2.3.1 – Surfactantes

Os surfactantes, ou estabilizadores de célula, representam os agentes umectantes, responsáveis pela uniformização do tamanho das células formadas na espuma. Uma concentração abaixo da necessária produz células grandes e não uniformes, enquanto a quantidade apropriada produz células pequenas e uniformes. O seu efeito nas propriedades mecânicas é pequeno, em comparação com os outros componentes da formulação, mas, microscopicamente, este efeito pode ser observado e medido, sendo que o tamanho das células varia de 2 a 200 microns. Geralmente, constituem até 2%, em peso da composição. Os mais utilizados são os poli(dimetilsiloxanos), cuja estrutura e composição variam de acordo com as propriedades desejadas para a espuma ^[11].

1.2.2.3.2 - Catalisadores

A velocidade de reação não é influenciada somente pela temperatura de reação entre as matérias-primas e pelas suas estruturas, mas, também, pela presença

de catalisadores, os quais também podem influenciar parâmetros de processo. Conseqüentemente, podem ocorrer alterações nas propriedades físicas do produto.

Uma variedade de catalisadores, pode ser usada para a reação do isocianato com água e com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. Basicamente o catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato.

As aminas terciárias são os catalisadores mais usados na manufatura de espuma de poliuretano. O mecanismo de catálise envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um complexo intermediário. O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. As espumas flexíveis expandidas com água são usualmente catalisadas por uma mistura de uma ou mais aminas terciárias e compostos organometálicos. A mistura catalítica é necessária para manter o balanço entre a reação do isocianato com o poliól e com água (desprendendo gás carbônico).

Os catalisadores de organometais são usados para acelerar a reação de formação de uretano. Os mais utilizados são octoato de estanho e dilaurato de dibutil estanho. O octoato de estanho é o mais usado em espumas flexíveis. Os elastômeros microcelulares, os sistemas de RIM e os elastômeros moldados por vazamento são catalisados pelo dilaurato de dibutil estanho ou dibutil estanho mercaptídio. Os catalisadores organometálicos formam um complexo com o grupo isocianato e a hidroxila do poliól. A formação deste complexo é inibida pelo impedimento estérico. Este efeito estérico é utilizado num tipo de catalisador de ação retardada, isto é, catalisadores pouco ativos na temperatura ambiente, mas efetivos em temperaturas mais altas.

Catalisadores que geram radicais livres também podem ser utilizados, porém não são de uso freqüente. Misturas de catalisadores podem ser utilizadas para sincronizar reações.

Eles são normalmente incorporados ao poliol e sua proporção é, em geral, menor do que 5%, em massa, do sistema ^[11, 17].

1.2.2.3.3 - Agentes de expansão

Um agente de expansão é o aditivo responsável pela formação das células nas espumas. Os mais usados atualmente são os hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), os hidrofluorocarbonos (HFCs), o dióxido de carbono líquido (CO₂), a acetona e a água (a qual reage com o diisocianato para formar CO₂).

À medida que a reação de polimerização exotérmica acontece, a temperatura aumenta rapidamente e a mistura vai ficando cada vez mais viscosa e rígida, devido à formação do polímero. Os agentes de expansão, no início da reação, escapam da mistura com o aumento da temperatura. Porém, a partir de uma certa viscosidade, os gases misturados ou formados na reação não conseguem mais escapar da mistura reagente, formando, então, as cavidades.

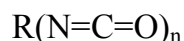
O tipo de agente de expansão utilizado influencia no tamanho e na quantidade das células da espuma. Esses são fatores determinantes para a condutividade térmica e acústica do material, além das propriedades mecânicas. Em geral, constituem de 0 até 50%, em massa do sistema ^[11].

1.2.2.4 - Isocianatos

A química envolvida na síntese de um poliuretano está baseada nas reações do grupo isocianato. Esse grupo reage com uma grande variedade de compostos, assim como com ele mesmo, para a formação de dímeros, trímeros, carbodiimidas,

entre outros. Essas reações serão abordadas nesta seção, para que se tenha uma noção das principais reações envolvidas na formação de um poliuretano, já que várias reações podem ocorrer em paralelo, podendo tornar a estrutura do poliuretano muito complexa. Ao contrário da maioria dos polímeros, tais como o polietileno, o poliestireno e o poli (cloreto de vinila), cujas unidades monoméricas são bem definidas, o poliuretano não é um polímero com unidades repetitivas (uretano) de forma regular, e não possui uma fórmula empírica representativa do todo. Isto porque cada lote produzido tem características próprias. Porém, usualmente, representa-se o poliuretano por suas unidades monoméricas principais, o diisocianato e o polioliol, não sendo indicados todos os tipos de ligação que efetivamente podem fazer parte da estrutura do polímero formado ^[15].

Os isocianatos podem ser representados pela fórmula geral:



em que,

R = pode ser um grupamento aromático, alifático ou cíclico;

n = é a funcionalidade (varia entre 2 para diisocianatos e 4 para poliisocianatos).

A alta reatividade do grupo isocianato $-N=C=O$ em relação aos agentes nucleofílico, deve-se, principalmente, à carga positiva do átomo de carbono, na sequência de duplas ligações acumuladas formadas entre o nitrogênio, o carbono e o oxigênio. A estrutura eletrônica do grupo isocianato pode ser representada pelas várias formas canônicas de ressonância mostradas na Figura 4.

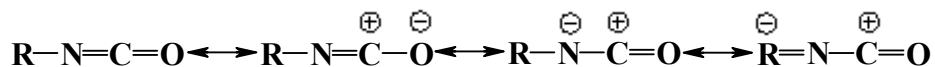


FIGURA 4 – ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO GRUPO ISOCIANATO

Observando as estruturas de ressonância acima, a carga positiva no átomo de carbono é bastante evidente. Por outro lado, a carga negativa pode ser localizada no oxigênio, no nitrogênio ou no grupamento R, quando este é aromático. Por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. Os substituintes no anel aromático também podem influenciar o caráter positivo do grupo NCO, sendo que grupos elétron-retiradores nas posições *orto* ou *para* aumentam a reatividade, pois estabilizam o intermediário por efeito indutivo enquanto que o efeito contrário ocorre para grupos elétron-doadores ^[16].

A reação mais importante do isocianato é a de formação dos derivados do ácido carbâmico, através da adição de componentes com o átomo de H ativo na dupla ligação C=N, conforme apresentado na Figura 5. Com o aumento do caráter nucleofílico de H-Nu, a reação ocorre mais facilmente em temperaturas menores. Para altas temperaturas, a reação pode ser revertida, indicando que esta é uma reação de equilíbrio ^[14].

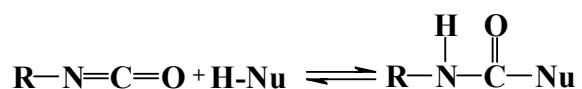


FIGURA 5 – FORMAÇÃO DE UM DERIVADO DO ÁCIDO CARBÂMICO

Esta reação é muito influenciada pelo catalisador. Por exemplo, compostos ácidos, tais como ácidos minerais e haletos de ácido, deixam a reação mais lenta, enquanto compostos básicos (aminas terciárias) e compostos metálicos, aceleram-na (compostos de Sn e Zn, sais de Fe) ^[16].

O uretano formado na reação ainda contém átomo de hidrogênio reativo (N-H da ligação uretânica). Apesar de a reatividade destes compostos ser menor do que a dos reagentes iniciais, álcool e/ou amina, eles ainda são capazes de um ataque nucleofílico do isocianato, sob condições de reação mais rigorosas, o que resulta em uma ligação alofanato e/ou uma ligação biureto, respectivamente (Figura 6). Essas

ligações são menos estáveis do que as uretânicas e, por isso, formam-se somente em temperaturas mais altas. Os alofanatos são geralmente formados entre 120°C e 150°C e os biuretos, entre 100°C e 150°C. Devido à instabilidade térmica, os alofanatos e os biuretos se decompõem aos compostos iniciais, acima de 150°C. A formação dos biuretos ^[17] e alofanatos ^[18] (Figura 6), pode resultar em ramificação e/ou reticulação do poliuretano. Como estas ligações se formam em altas temperaturas, um pequeno excesso de isocianato é, normalmente, utilizado para garantir a reticulação, através dessas ligações.

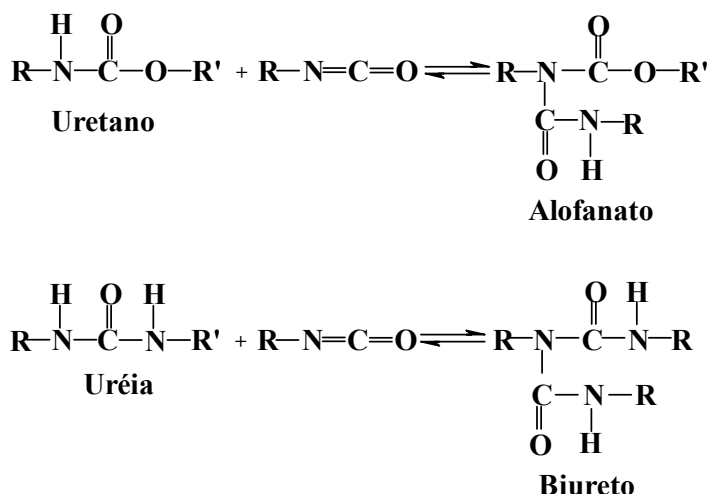


FIGURA 6 – FORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES ALOFANATO E BIURETO

Além das reações acima, os isocianatos também podem reagir entre si, especialmente na presença de catalisadores básicos. Eles podem dimerizar ou trimerizar, para formar uretidinadionas ou isocianuretos, respectivamente, como ilustrado na Figura 7. A dimerização é limitada aos isocianatos aromáticos e é inibida por substituintes na posição *orto* em vários casos, devido ao impedimento estérico imposto por estes grupamentos. Por exemplo, 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) dificilmente dimeriza, enquanto o 4,4'-diisocinato difenilmetano (MDI) dimeriza lentamente, na temperatura ambiente. A dimerização é reversível acima de

150 °C. Por outro lado, os isocianuretos, que podem ser formados pelo aquecimento de ambos os isocianatos aromáticos e alifáticos, são muito estáveis e a reação não pode ser revertida facilmente ^[19].

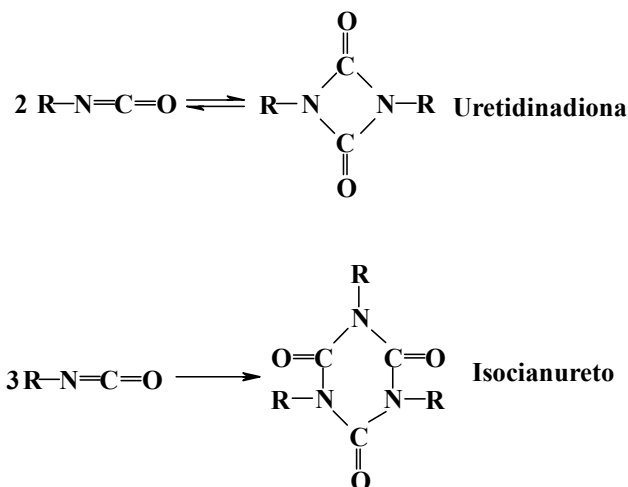


FIGURA 7 – DIMERIZAÇÃO E TRIMERIZAÇÃO DOS ISOCIANATOS

Outra importante reação dos isocianatos entre si é a formação das carbodiimidas. Essa é uma reação de condensação, entre isocianatos que ocorre somente em altas temperaturas, na ausência de catalisador. Com a utilização de catalisadores, tais como o óxido de 1-etil-3-metil-3-fosfolina, esta reação pode ocorrer à temperatura ambiente, conforme a Figura 8 ^[18].

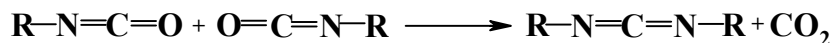


FIGURA 8 – FORMAÇÃO DE UMA CARBODIIMIDA

A reatividade do grupo isocianato pode variar, mesmo dentro da mesma classe de isocianato. A estrutura, os substituintes e o efeito estérico, podem influenciar na reatividade. Por exemplo, no 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), o grupo isocianato na posição *para* em relação ao grupo metil é 25 vezes mais reativo,

do que o NCO na posição *orto*. A reatividade do segundo grupo NCO também pode mudar durante a reação.

A reação do grupo isocianato com a água pode ser considerada como um caso especial de reação com hidroxila (Figura 9). A mesma está presente na maioria das formulações de espumas, porque nesta reação, ocorre a formação de uma amina, com liberação de dióxido de carbono (CO₂), o qual funciona como agente de expansão para a formação das células na espuma. A amina formada, por sua vez, pode reagir com outro isocianato, formando uma ligação do tipo uréia ^[19].

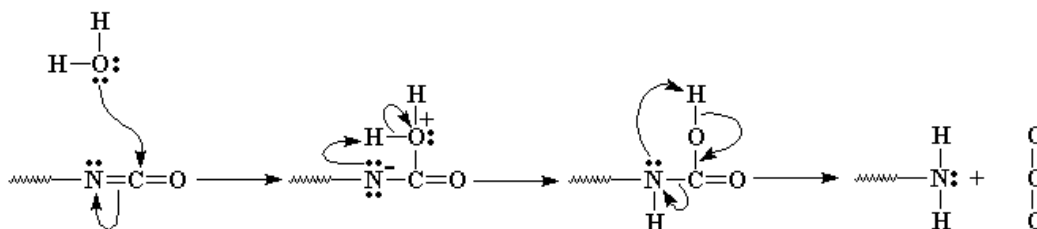


FIGURA 9 – REAÇÃO DO GRUPO ISOCIANATO COM A ÁGUA

A seleção do isocianato, de um modo geral, baseia-se nos seguintes fatores: funcionalidade da molécula, estrutura química, massa molar, reatividade e disponibilidade do composto no mercado. Os isocianatos mais freqüentemente utilizados na síntese de poliuretanos, são mostrados na Tabela 1^[17], sendo que os isocianatos aromáticos mais utilizados, são o TDI e o MDI. O TDI consiste de uma mistura dos isômeros 2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno, e encontra-se comercialmente disponível como uma mistura 80/20 dos isômeros, respectivamente^[12].

TABELA 1 – DIISOCIANATOS MAIS UTILIZADOS

DIISOCIANATO	ABREVIATURA	FÓRMULA ESTRUTURAL
4,4'-diisocianato de difenil metano	MDI	
2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno	TDI	
1,5-diisocianato de naftaleno	NDI	
1,6-diisocianato de hexametileno	HDI	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano	HMDI	
3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato (diisocianato de isoforono)	IPDI	
Diisocianato de p-fenileno	--	
1,6-diisocianato de Ciclohexil	--	
1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno	THMDI	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCO}$
4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilmetano	--	

O MDI é, atualmente, o diisocianato mais utilizado no mundo. É produzido em larga escala, pela condensação da anilina com o formaldeído e subsequente reação com o fosgênio. A reação da anilina com o formaldeído não leva à obtenção de um único produto, o 4,4'-diamino difenilmetano (MDA). O MDI é uma mistura contendo várias espécies químicas, sendo que moléculas com três ou mais anéis aromáticos, chamadas de MDI polimérico. Os tipos de MDI mencionados são mostrados na Figura 10^[12].

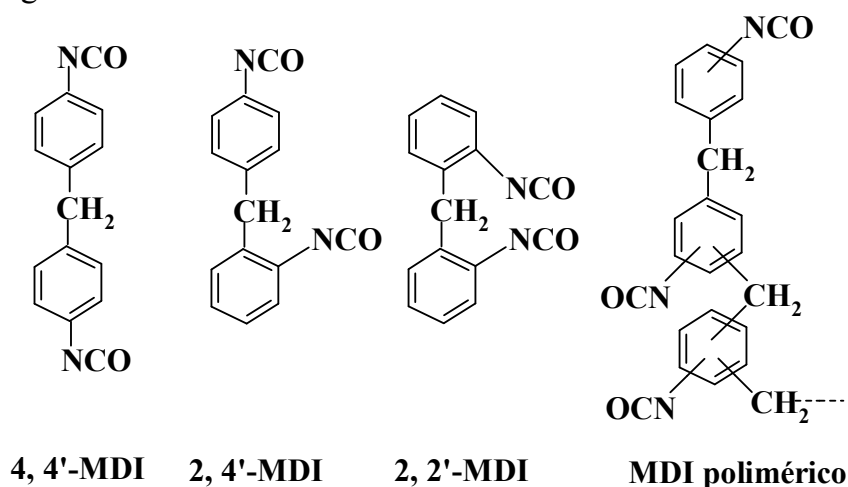


FIGURA 10— ISÔMEROS DO MDI

1.2.2.5- Polióis

O termo “poliol” é a abreviatura para álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos, ou não, di- ou poli-hidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos^[20]. As características mais importantes desta classe de compostos são a funcionalidade e a massa molar. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 4,0 e a massa molar dos polióis pode variar entre 200 e 10000, dependendo da aplicação. As principais classes de polióis, as quais são utilizadas como referência para um dos métodos de classificação dos PUs,

são as seguintes: polióis poliéteres, polióis poliésteres e polióis hidrocarbonetos. Exemplos dos polióis mais utilizados são mostrados na Tabela 2 ^[12, 17, 23].

TABELA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLIÓIS MAIS UTILIZADOS

POLIOL	ABREVIÇÃO	FÓRMULA ESTRUTURAL
Poli (óxido de etileno) ou Poli (etileno) glicol	PEO ou PEG	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n-\text{OH}$
Poli(óxido de propileno) ou Poli (propileno) glicol	PPG	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{OH}$
Poli(óxido de tetrametileno)glicol	PTMO	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n-\text{OH}$
Poli(iso butileno) glicol	PIB	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{OH}$
1, 4 Polibutadieno glicol	PBLH	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\right]_n-\text{OH}$
Poli(adipato de etileno) glicol	PEA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n-\text{OH}$
Poli(adipato de tetrametileno) glicol	PTMA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\right]_n-\text{OH}$
Poli (ε caprolactona) glicol	PCL	$\text{HO}-\left[(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\right]_n-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$
Poli(dimetilsiloxano)	PDMS	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-(\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]-\text{OH}$

1.2.2.6 - Polióis obtidos por reciclagem

1.2.2.6.1 -Reciclagem de polímeros

O plástico conquistou espaço de grande importância para a sociedade atual graças a propriedades como leveza, razoável resistência mecânica e moldabilidade a baixas temperaturas, aliadas ao preço baixo. Porém, os rejeitos plásticos, devido à baixa degradabilidade e à baixa densidade, ocupam vastos espaços no ambiente por um longo tempo. Com o crescente uso desse tipo de material, principalmente na área de embalagens, cujo descarte é muito mais rápido quando comparado ao de outros produtos, tem-se um agravamento da situação dos locais de destino do lixo^[24].

Existe, portanto, uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais reprocessados e as consequências decorrentes do desperdícios e da poluição gerada pela não-utilização desses resíduos ^[25].

Dentro desse âmbito, a reciclagem passa a ser uma alternativa promissora para a utilização desses materiais. Por definição, a reciclagem é um processo de transformação dos materiais previamente separados para posterior utilização; é a recuperação de resíduos mediante uma série de operações que os permitem que materiais processados sejam aproveitados como matéria-prima no processo gerador ou em outros ^[24, 26].

1.2.2.6.2 - Processos de reciclagem de polímeros

1.2.2.6.2.1 - Reciclagem mecânica

Consiste na conversão física que pode ocorrer, por exemplo, com o aquecimento dos materiais plásticos em grânulos que serão transformados novamente em outros produtos.

1.2.2.6.2.2 - Reciclagem energética

Consiste em recuperar a energia contida nos resíduos sólidos urbanos na forma de energia elétrica ou térmica. A presença dos plásticos na composição dos resíduos urbanos é extremamente positiva, pois esses materiais possuem alto poder calorífico, liberando grande quantidade de calor quando submetidos às temperaturas elevadas.

1.2.2.6.2.3 - Reciclagem química

Promove despolimerização dos materiais plásticos para a obtenção de gases e óleos ou até monômeros, a serem utilizados como matéria-prima na fabricação de polímeros com as mesmas propriedades das resinas originais ou com propriedades distintas. O processo também permite a utilização de misturas de diferentes tipos de plásticos, mas tem custo muito elevado, o que explica o reduzido número de plantas em operação no mundo ^[27, 28].

A reciclagem química elimina grande parte dos problemas na eliminação dos resíduos de polímeros, mas implica na dissolução total dos plásticos utilizados e um novo processo de síntese com um custo superior ao do material obtido diretamente do petróleo. Apesar das desvantagens, hoje ela ocupa, em termos de importância, posição intermediária entre a reciclagem mecânica e a inceneração de rejeitos.

A reciclagem química pode ser sub-dividida em reciclagem por pirólise e por solvólise e, esta última em hidrólise, alcoólise, aminólise, glicólise, etc, como função do agente utilizado. Na prática, utiliza-se mais comumente, a glicólise como forma de solvólise ^[29].

1.2.2.6.3 - Solvólise de polímeros

A reciclagem por solvólise tem sido utilizada, principalmente, para polímeros em cuja cadeia principal são encontrados heteroátomos. Os polímeros que satisfazem esta condição são mais suscetíveis ao ataque de substâncias químicas tais como

água, álcoois e aminas. Esses processos são denominados de maneira ampla como solvólise. Quando esses processos são conduzidos em condições adequadas de calor pressão, os polímeros despolimerizam em compostos de massa molar mais baixa, de forma relativamente controlada. É comum o agente da solvólise ser escolhido de maneira a regenerar o monômero ou o oligômero, embora seja possível obter uma grande variedade de produtos por esta rota, dependendo da natureza do polímero-base e do agente utilizado ^[30, 31].

1.2.2.6.3.1 - Glicólise de polímeros

A glicólise pode produzir compostos di-, tri-, ou polihidroxilados, dependendo da funcionalidade dos álcoois. Como esses produtos podem ter diversas aplicações, a glicólise tem sido amplamente estudada na reciclagem de PET e de poliuretanos ^[31].

1.2.2.6.4 - Embalagens PET

O PET [poli(tereftalato de etileno)] é um poliéster obtido, normalmente, pela reação de transesterificação do tereftalato de dimetila com o etileno glicol ou etilênico. É um polímero linear, o que permite classificá-lo como um termoplástico. Isto significa que materiais desta natureza podem ser reprocessados diversas vezes pelo mesmo (ou por outro) processo de transformação. Esta é uma característica importante, tendo em vista que a versatilidade desse polímero pode ser a ela atribuída ^[25].

As embalagens PET, segundo a simbologia, podem ser reconhecidas como somente as embalagens que tiverem, em suas bases, o nº 1 ou a sigla PET (E) no centro das setas que representam que o material pode ser reciclado ^[28].

A reciclagem de embalagens para bebidas no Brasil está crescendo, sendo que o índice de reciclagem do PET tem crescido cerca de 30% ao ano, ritmo que deve ser mantido até 2005 ^[32].

1.2.2.6.5 - Glicólise de rejeitos de PET

A glicólise de PET tem crescido em importância devido à possibilidade de se obter produtos de diferentes massas molares e características físicas, em função do glicol utilizado, da razão estequiométrica entre os reagentes e das condições de reação.

A glicólise de poliésteres consiste na transesterificação dos grupos éster com compostos hidroxilados, o que geralmente, provoca a redução da massa molar do polímero, conforme ilustrado na Figura 11 a seguir.

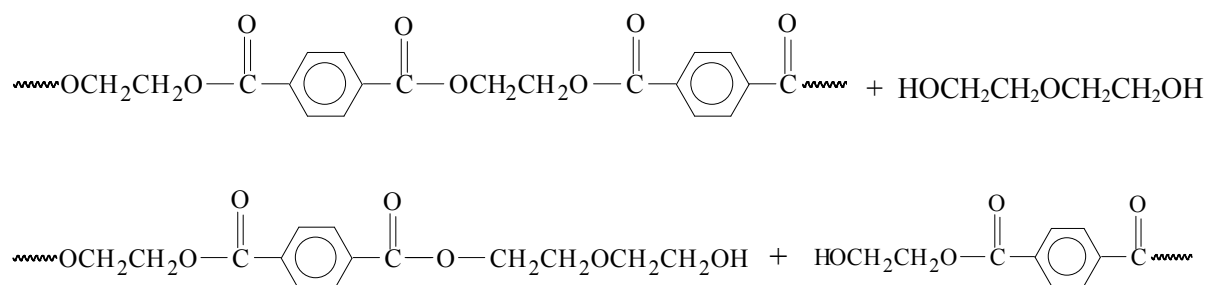


FIGURA 11 – TRANSESTERIFICAÇÃO DO PET COM DEG

A velocidade da reação de glicólise de poliésteres, em geral, sofre a influência de fatores como temperatura, pressão, catalisador, entre outros. Em particular, o aumento da temperatura acarreta um aumento da velocidade de reação. Industrialmente, ficou estabelecido que a temperatura de reação ideal para a glicólise encontra-se no intervalo de 200-240 °C ^[33]. Por outro lado, o efeito da pressão sobre a velocidade das reações com glicóis é relevante, já que tais reações são realizadas

normalmente nas temperaturas de ebulição dos mesmos, ou pouco acima, o que não permite a formação de pressões elevadas ^[34].

O catalisador adequado permite que a reação se passe a uma velocidade maior, através da diminuição da energia de ativação da reação. Os catalisadores mais usados na despolimerização de PET são os acetatos de zinco (1 h – 90% conversão), ou de manganês (2 h – 90% conversão), ou de cobalto (3 h – 80% conversão) e chumbo (3,5 h – 75% conversão) ^[35]. Os produtos obtidos podem ser empregados na síntese do próprio PET, de poliuretanos, poliésteres insaturados, entre outros ^[36].

1.3 – Espumas uretânicas flexíveis de PET halogenadas

O benzeno é uma molécula planar envolvida por duas nuvens eletrônicas, uma abaixo e outra acima do plano do anel. Como consequência, o benzeno é um nucleófilo, e é facilmente atraído por um eletrófilo (Y^+). Quando um eletrófilo se liga ao benzeno, ocorre a formação de um intermediário do tipo carbocátion. Esse carbocátion poderia reagir com um outro nucleófilo, mas neste caso o produto não seria mais aromático. Como há uma grande estabilização energética associada à aromaticidade, o anel perde um próton do sítio de ataque eletrofílico, e a aromaticidade é restaurada. O resultado é a substituição de um hidrogênio do anel por um eletrófilo ^[37].

Compostos aromáticos halogenados constituem uma importante classe de moléculas em química orgânica sintética. São intermediários fundamentais na preparação de reagentes organometálicos, além de apresentarem grande valor industrial, pois a partir deles são fabricados produtos como pesticidas, inseticidas, herbicidas, fármacos e moléculas medicinais ativas, retardantes de chama e outros materiais ^[38].

A reação do benzeno para formar um derivado por substituição tem um ΔG° muito próximo a zero. Conseqüentemente, compostos aromáticos como o benzeno

ou derivados sofrem reações de substituição eletrofílica (um eletrólito substitui um hidrogênio) mais facilmente do que reações de adição eletrofílica ^[39].

1.3.1 - Halogenação do benzeno

Apenas três dos halogênios são capazes de reagir como eletrófilos com o anel benzênico: o cloro, o bromo e o iodo. Para a reação ocorrer, é necessário a presença de um ácido de Lewis (FeCl_3 ou FeBr_3) como catalisador (Figura 12) ^[40].

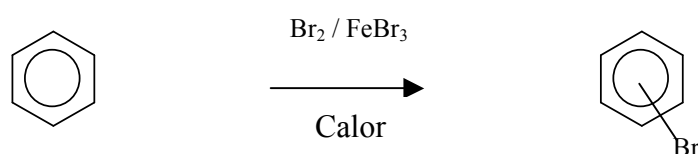


FIGURA 11 – HALOGENAÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS POR BROMO LÍQUIDO.

Na bromação do benzeno, o primeiro passo ocorre quando o bromo doa um par de elétrons para o ácido de Lewis, enfraquecendo a ligação Br-Br, e, então, providenciando o sítio eletrofílico para a substituição. O eletrófilo é chamado de Br^+ ; na verdade tal espécie não existe, mas sim um complexo BrFeCl_3Br ^[41].

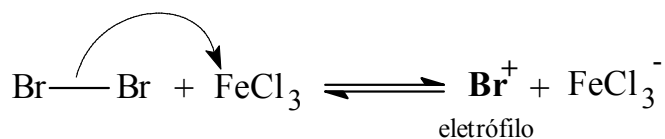


FIGURA 13 – FORMAÇÃO DO ELETRÓFILO

A cloração do benzeno ocorre pelo mesmo mecanismo que a bromação. Tradicionalmente, compostos aromáticos clorados e bromados são preparados por reação com halogênio elementar na presença de um catalisador metálico, envolvendo frequentemente condições de reação severas e a manipulação de gás cloro ou bromo líquido. A manipulação desses materiais é incômoda dada a periculosidade desses halogênios. Além disso, a halogenação de substratos aromáticos através do uso de halogênio elementar, envolve uma reação de

substituição com a formação de ácido hidro-halogenado como um subproduto, reduzindo a eficiência da reação em até 50% ^[40].

Um reagente muito versátil na síntese orgânica para obtenção de derivados do benzeno é a N-halo-succinimida, podendo ser a N-bromo-succinimida ou a N-cloro-succinimida. Com esses reagentes, é possível substituir seletivamente um hidrogênio no anel aromático por um bromo, como apresentado na Figura 14 ^[42]:

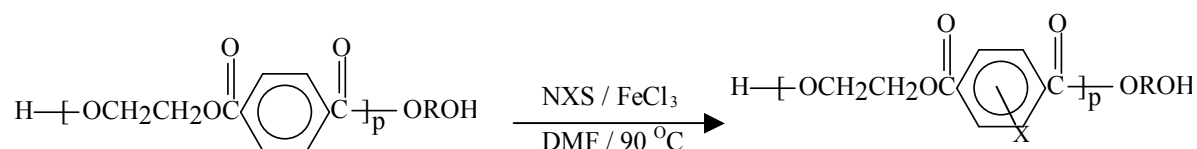


FIGURA 14 – HALOGENAÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS

A reação com as succinimidas ^[43] halogenadas ocorre por um mecanismo radicalar, gerando assim compostos aromáticos halogenados.

Essas sínteses possibilitam a obtenção de precursores halogenados para espumas uretânicas. Utilizando polímeros de uso doméstico reciclados, mais precisamente os de garrafas PET (poli(tereftalato de etileno)), os polióis-poliésteres obtidos são aromáticos, o que faz com que possam ser halogenados através de reações de substituição eletrofílica ou com NBS/NCS.

A utilização deste material para a produção de espumas de poliuretano possibilita a reutilização do PET, considerado hoje um vilão ambiental, e isto constitui um dos objetivos deste trabalho.

2. OBJETIVOS

Os polímeros são materiais de grande importância em nosso cotidiano. O plástico é responsável por grandes avanços, e traz uma série de benefícios indiscutíveis na sociedade moderna.

Por outro lado, os polímeros (em geral sintéticos) ocupam o segundo lugar no ranking de mais lentos no que se refere à degradação espontânea quando expostos ao meio ambiente estando atrás apenas dos vidros.

A utilização de rejeitos domésticos como fonte de matéria-prima é uma das maneiras de minimizar o impacto ambiental que essas fontes representam.

Por outro lado, a tentativa de desenvolver uma espuma uretânica modificada para resolver o problema da contaminação dos óleos isolantes de transformadores por PCB's, utilizando como precursor o produto da reciclagem de embalagens de PET, se constitui em uma ferramenta promissora para a minimização dos malefícios causados por essas substâncias.

O presente projeto enfoca dois assuntos de grande importância:

- a reciclagem de rejeitos domésticos (embalagens PET), através de sua utilização como matéria-prima para espumas uretânicas;
- utilização de tais espumas no tratamento do óleo mineral isolante contaminado por bifenilas policloradas, agentes cancerígenos, bioacumulativos e mutagênicos.

Por razões didáticas o tema da dissertação será abordado sob aspectos distintos, mas que estão diretamente ligados aos seguintes tópicos:

1. preparação de espumas uretânicas com células abertas;
2. obtenção de um poliálcool padrão halogenado;
3. reciclagem do PET: glicólise e modificação dos grupamentos aromáticos;

4. utilização do PET reciclado e modificado para a preparação de espumas uretânicas utilizadas para o tratamento de óleo mineral isolante contaminado com *Ascarel*.
5. avaliação do desempenho das espumas como filtro para captação de *Ascarel*.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Reagentes especiais

Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH)

MM (média) = 2700 g/mol

Procedência: Petroflex. Grau de pureza: P.A.

Funcionalidade numérica média (fn) = 2,2

Número de hidroxilas = 0,785 meq de OH/g de amostra.

Usado como recebido

Polipropileno glicol (PPG)

MM (média) = 1000 g/mol

Funcionalidade numérica média (fn) = 2,0

Procedência: Sintequimis

Grau de Pureza: Industrial

Usado como recebido.

3.2 – Técnicas empregadas

3.2.1- Formulações das espumas

3.2.1.1 - Espumas de polioli comercial (AROFIBRA)

Inicialmente foi necessário preparar espumas em cuja formulação foram utilizados polioli e diisocianato de procedência comercial (AROFIBRA). No polioli, denominado de polioli formulado, já estão presentes os outros componentes para a formação da espuma: catalisador, surfactante, agente de expansão, agente de ligação cruzada e/ou extensor, nas proporções adequadas. O polioli foi pesado e transferido para o recipiente no qual foi preparada a espuma. No mesmo recipiente foi pesado o diisocianato e a mistura foi mantida sob agitação manual constante, até observação visual do crescimento da espuma. Nesse momento, a agitação foi interrompida. A

reação é rápida e exotérmica. Deve-se, porém, aguardar 24 horas para garantir que a reação, a nível molecular, complete-se por inteiro.

3.3.1.2 - Espumas de polioli (PBLH e / ou PPG)

Foram preparadas formulações contendo como polioli, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e/ou o polipropileno glicol (PPG) com diisocianato (MDI) e aditivos: agente de ligações cruzadas (glicerol), agente de expansão (ciclopentano), catalisador (DBTL) e surfactante (silicone).

O polioli e o diisocianato foram medidos, em volume, no próprio recipiente em que foram preparadas as espumas. Em seguida, foram adicionados o glicerol, o silicone, o agente de expansão e, por último, o catalisador. A mistura foi agitada manualmente até o início da expansão, de maneira similar à que foi descrita no item 3.3.1.1 Seguindo este procedimento, foram preparadas várias formulações visando uma composição ideal para que a espuma seja utilizada como filtro, isto é, a espuma deve apresentar rigidez suficiente para não murchar com a pressão do óleo e deve possuir células abertas para permitir a passagem do mesmo.

3.3.2- Reações de obtenção do padrão de polioli halogenado

Em balão de 2 bocas com 50 ml de capacidade, dotado de entrada para N₂, foram colocados 52 mmol de anidrido tetrabromo ftálico (ATBF), 210 mmol de butanodiol (BDO) ou dietilenoglicol (DEG) e ácido sulfúrico (catalisador). Ao balão, foi adaptado um aparelho de destilação “Short”. As reações foram conduzidas a 100°C, sob constante agitação magnética, por 24 ou 48 horas.

Tendo sido completado o tempo de reação, o sistema foi submetido ao vácuo e a temperatura do meio foi aumentada até, temperatura de ebulição do diol, para a retirada do excesso ^[44]. Os produtos foram designados ATBF-BDO e ATBF-DEG 24 horas e 48 horas.

3.3.3 - Reações de transesterificação do poli(tereftalato de etileno) - PET

Em balão de 2 bocas com 250 ml de capacidade, dotado de entrada para N₂, foram adicionados 0,26 mol de mero de PET, 2,6 mol de BDO ou DEG e 26 mmol de acetato de zinco, que foi utilizado como catalisador. Ao balão, foram adaptados um condensador e um agitador mecânico. As reações foram conduzidas a 200°C, sob constante agitação mecânica, por 5 horas. Completado o tempo de reação, o aquecimento foi removido permitindo que a mistura resfriasse até, aproximadamente, 40°C, para que os produtos fossem, então, purificados.

A purificação foi realizada através de dupla lavagem do produto com três vezes o seu volume de água destilada sob agitação mecânica intensa, para retirada do excesso do diol. A água foi, então, decantada. A seguir, o produto foi seco em estufa a vácuo por 2 horas a 60°C. O produto foi dissolvido em diclorometano ou acetona (o solvente foi adicionado aos poucos sendo utilizado apenas o volume necessário para solubilização total). O material foi filtrado em funil de Büchner, transferido para um balão que foi levado para o evaporador rotatório, para a retirada do solvente. Os produtos foram designados PET-BDO e PET-DEG.

Os mesmos procedimentos citados anteriormente foram utilizados nas reações de transesterificação de PET de descarte doméstico (garrafas de refrigerante), tendo o produto dessa reação às mesmas características dos obtidos a partir do PET virgem^[30].

3.3.3.1- Reação de modificação do PET transesterificado

3.3.3.1.1 Modificação com N-cloro succinimida

Em balão de duas bocas com 250 ml de capacidade, dotado de entrada para N₂ foram adicionados 0,18 mol de mero de PET-DEG; 0,40 mol de N-cloro-succinimida (NCS); 0,002 mol de cloreto férrico hexa-hidratado e 60 ml de dimetil formamida (DMF). As reações foram conduzidas em refluxo a 90°C, sob constante

agitação magnética, por 5 horas. O sistema foi todo envolto com papel alumínio, para que a reação fosse conduzida ao abrigo da luz. A mistura reacional foi resfriada e, então, solubilizada em 30 ml de água e, em seguida, foram adicionados 50 ml de diclorometano. A fase orgânica foi lavada com cerca de 250 mL ácido clorídrico 0,1M; 250 ml bicarbonato de sódio 0,1M e 250 ml de água ^[43]. O produto foi seco em estufa a vácuo. O produto assim obtido foi denominado PET-DEG-Cl.

O mesmo procedimento foi utilizado para a bromação com a N-bromo succinimida. O produto obtido foi denominado PET-DEG-Br.

3.3.3.1.2 - Modificação com Br₂

Foram solubilizados 0,09 mol de mero de PET-DEG em dissulfeto de carbono (CS₂) ou diclorometano na razão 1:5 (m/v). A solução foi transferida para um balão de 3 bocas com capacidade de 500 ml, sendo adicionado 0,009 mol de cloreto férrico. Ao balão foram adaptados: um funil de adição de 500 ml contendo 10 ml de Br₂ em solução de CS₂ na razão de 1:20 v/v; um condensador de refluxo; e um septo com mangueira ligado ao funil de adição para equalizar a pressão do sistema. A solução de Br₂ foi adicionada gota a gota sobre o substrato, sob vigorosa agitação magnética em temperatura ambiente. Ao término da adição da solução de bromo, o meio reacional foi mantido por aproximadamente 5 horas sob intensa agitação. Foi adaptado um sistema de purga na saída do condensador, acoplado a um recipiente contendo uma solução saturada de NaHSO₄ com a finalidade de eliminar qualquer vapor de bromo que pudesse estar saindo do sistema. Após o tempo requerido, foi feita a purificação do produto obtido, lavando o meio reacional com solução saturada de NaHSO₄. Ao meio reacional foi adicionado diclorometano para solubilizar o produto. As fases orgânica e aquosa foram separadas em funil de separação. A fase orgânica foi lavada extensivamente com cerca de 250 ml de água destilada e as fases foram separadas novamente ^[44]. O solvente da fase orgânica foi

removido utilizando evaporador rotatório, à temperatura ambiente. O produto de reação foi chamado PET-DEG-Br2.

3.4 – Caracterização dos produtos poliméricos

3.4.1.- Dosagem dos grupos carboxila ^[45]

Em Erlenmeyer de 125 ml de capacidade, foram adicionados cerca de 1,5 g da amostra em 25 ml de acetona previamente neutralizada. O recipiente foi mantido sob agitação magnética. À solução foram adicionadas 3 gotas do indicador (solução etanólica de fenolftaleína, 1% m/v). Em seguida, a mistura foi titulada com solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 M padronizada com solução de biftalato de potássio até coloração levemente rósea.

O índice de acidez foi calculado pela seguinte expressão:

$$\text{I.A.} = \frac{V \times M \times f \times 56,11}{m} \text{ (mg KOH /g amostra)}$$

V = volume de KOH, em ml, gasto na titulação

M = molaridade da solução de KOH

f = fator da solução de KOH

m = massa, em grama, da amostra

3.4.2- Dosagem dos grupos hidroxila ^[45]

Para a dosagem do índice de hidroxilas, é necessária a preparação prévia de uma mistura acilante: em frasco âmbar contendo 200 g de piridina P.A. previamente destilada e seca com óxido de bário, foram adicionados 15,5 ml de anidrido acético. Cada 25 ml desta mistura contém 2,16 g de anidrido acético que consomem 42 ml de solução 1M de hidróxido de sódio.

Em balão de uma via foram pesados 5 g de amostra e, a ela, adicionados 8,3 ml da mistura acilante, através de pipeta volumétrica ou bureta. No balão foi

adaptado um condensador e a mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 30 minutos. Ao atingir a temperatura ambiente, o material foi transferido para um Erlenmeyer de 250 ml de capacidade. Foram, então, adicionados 25 ml de piridina, 50 ml de água destilada, 3 gotas de solução de fenolftaleína e, assim, a mistura foi titulada com solução 1M de hidróxido de sódio. Paralelamente foi realizado um ensaio em branco.

O índice de hidroxilas, I.OH., é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{I.OH.} = \frac{(\text{Vb} - \text{Va}) \times f \times 56,11}{m} + \text{I.A.} \quad (\text{mg KOH /g amostra})$$

Vb = volume de KOH, em ml, gasto na titulação do ensaio em branco

Va = volume de KOH, em ml, gasto na titulação da amostra

f = fator da solução de NaOH

m = massa, em grama, da amostra

I.A. = índice de carboxila da amostra

3.4.3- Análise por infravermelho

O produto obtido foi aplicado na forma de filme sobre uma placa de KBr e analisado por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier em equipamento Bomem. O PET de rejeito foi analisado por transmitância no mesmo equipamento, tendo sido utilizado um corpo de prova de 2 cm².

3.4.4- Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

O produto obtido foi solubilizado em clorofórmio deuterado e analisado por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ¹H em equipamento Bruker 200MHz.

3.4.5- Determinação da massa molar numérica média (M_n)

A avaliação da massa molar numérica média foi feita por cromatografia de permeação em gel (CPG). As análises cromatográficas foram obtidas em um sistema Shimadzu LC10AD, provido de um detector de índice de refração. Para a análise foram empregadas duas colunas Tosoh TSH-Gel em série, cujos limites de exclusão correspondem a 10^4 e 10^3 u.m.a. respectivamente. As análises foram realizadas a 45 °C tendo tetrahydrofurano (THF) como fase móvel, a uma vazão de 1,0 ml/min. O procedimento de injeção foi realizado através de um amostrador automático SIL – 10A, cujo volume de injeção foi de 20 µL. A massa molar aparente foi calculada a partir dos volumes de retenção padrões monodispersos de poliestireno, dimetilbenzeno e antraceno, utilizando o módulo de CPG do software CLASS-LC10.

3.4.6- Análise térmica

Os produtos foram analisados por termogravimetria (TGA) em equipamento NETZSCH-Geratebau GmbH. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 K/min, temperatura inicial de 0 °C e final de 800 °C.

3.4.7 - Ensaio de adsorção

3.4.7.1 – Ensaio em escala laboratorial

Foram empacotadas colunas de vidro (2,6 cm de diâmetro x 24 cm de altura) com cartuchos das espumas cortadas nas dimensões da própria coluna. Amostras reais de óleo contaminado foram percoladas através da coluna, utilizando um fluxo extremamente lento (0,05 ml/min). Os primeiros 5 ml de óleo eluídos foram coletados e analisados por cromatografia gasosa visando a determinação do teor de PCB adsorvido pela espuma. As análises cromatográficas foram realizadas em um

cromatógrafo gasoso, Finningan GC 9001, com detector de captura de elétrons (ECD). As amostras de óleo passaram por um processo de “*clean up*” e de diluição.

3.4.7.2 – Ensaios em escala piloto

Foram realizados ensaios em escala piloto com as espumas sintetizadas com AF-DEG, ATBF-DEG, PET-DEG, PET-DEG-Cl, PET-DEG-Br e PET-DEG-Br₂. As espumas foram cortadas em forma de placas (19 cm x 19 cm x 2 cm) e dispostas como meio filtrante em um filtro do tipo prensa (marca Metal Sinter Mini) conforme apresentado na Figura. Óleo mineral previamente contaminado com PCB (com teor de PCB pré-determinado por análise cromatográfica) foi circulado através das espumas sob um fluxo constante de 0,3 L/min. Foram coletadas amostras de óleo de hora em hora pelo período de 8 horas.

3.4.8 - Determinação do teor de PCB

As alíquotas do óleo filtrado retiradas do ensaio de adsorção foram passadas por uma coluna contendo Florisil (silicato de alumínio e magnésio) para retirada dos possíveis produtos de oxidação do óleo. Em seguida, foram diluídas em hexano numa razão 1:20 para uma melhor resposta do detector e submetidas às análises cromatográficas. Para isso foi, utilizado um cromatógrafo de fase gasosa Finningan 9001 com detector de captura de elétrons.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Formulações das espumas

4.1.1 Espumas de polioli comercial (AROFIBRA)

Conforme apresentado na Introdução sabe-se que, para a formação da espuma, além dos reagentes principais, são necessários outros componentes, tais como: catalisador, agente de expansão, agente extensor de cadeia, agente de ligações cruzadas e surfactante, dentre outros. Estes componentes já estão presentes no polioli dito formulado, o qual foi utilizado nas primeiras composições preparadas.

Espumas à base de polioli formulado e isocianato, ambos de origem comercial foram preparadas, com a finalidade de determinar qual tipo de espuma seria mais adequado para a aplicação como filtro para o óleo mineral, já que, de um modo geral, as propriedades dos poliuretanos podem ser quimicamente adaptadas para a aplicação pretendida.

A quantidade do polioli em relação ao diisocianato foi variada conforme mostra a Tabela 3.

TABELA 3 – FORMULAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIOL COMERCIAL

Poliol (m)	Diisocianato (m)	Tipo de Espuma
1	1	Rígida
2	1	Semi-rígida
3	1	flexível

Com base nos resultados preliminares das formulações, foi estabelecido que a melhor composição consiste em 2/1 (m/m) polioli/isocianato. Essa relação gerou a formação de uma espuma com células abertas, o que permitiu a passagem do óleo, e ainda com boa resistência à pressão e resiliência.

4.1.2 Espumas de polioli (PBLH e / ou PPG)


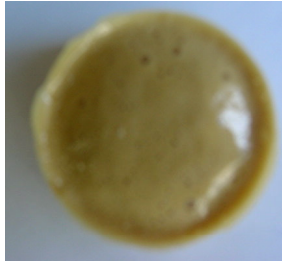

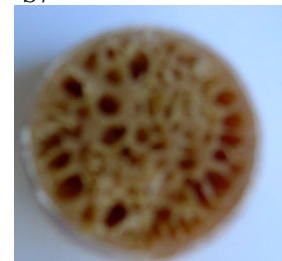






Os polióis comerciais são constituídos, em sua grande maioria, de um polioli poliéter, sendo que o mais comumente usado é o PPG (poli (propileno glicol)). Primeiramente foram testadas espumas com este polioli. No entanto, as espumas obtidas apresentaram-se muito macias, o que levou à substituição total ou parcial do PPG por outro polioli de natureza hidrocarbônica, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).


Avaliando as espumas obtidas, pôde-se observar a espuma contendo apenas PBLH foi mais rígida. Este fato pode ser explicado pela presença do oxigênio na cadeia do PPG e pela massa molar do polioli, que promove maior flexibilidade. Além disso, o PBLH utilizado possui funcionalidade igual a 2,2. Isto significa que, a cada cinco meros, um deles apresenta uma hidroxila, o que proporciona ligação cruzada na espuma, contribuindo para maior rigidez.


Após os testes com cada polioli, foi verificada a necessidade de uma composição contendo os dois polióis para que a espuma tivesse rigidez suficiente, para que as células se mantenham abertas para que a espuma possa ser utilizada como filtro. Para isso, foram testadas diferentes porcentagens de PBLH na espuma em uma matriz de PPG. Assim, foi determinado um valor ideal de PBLH igual a 10% em relação à massa do polioli.


O segundo passo foi determinar as quantidades de agente de expansão, catalisador e surfactante e, ainda, um agente de ligações cruzadas que não permitisse o encolhimento da espuma, resultando no fechamento das células. Como agente de expansão, foi utilizado o ciclopentano; como catalisador, o dibutil dilaurato de estanho, DBTL; como surfactante, o silicone; e como agente de ligações cruzadas, o glicerol.


TABELA 4 – FORMULAÇÃO DAS ESPUMAS


S1		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>-</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	10	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	-	Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.		S6		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>20</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>-</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	20	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	-	Espuma muito rígida sem expansão.	
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	10																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	-																																				
Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.																																					
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	20																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	-																																				
Espuma muito rígida sem expansão.																																					
S2		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	10	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	2	Espuma muito rígida sem expansão.		S7		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>20</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida com má distribuição dos poros sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	20	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	2	Espuma muito rígida com má distribuição dos poros sem expansão.	
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	10																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma muito rígida sem expansão.																																					
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	20																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma muito rígida com má distribuição dos poros sem expansão.																																					
S3		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>2</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>-</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	10	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	2	Catalisador (gotas)	-	Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.		S8		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>20</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>2</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>-</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida sem expansão</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	20	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	2	Catalisador (gotas)	-	Espuma muito rígida sem expansão	
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	10																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	2																																				
Catalisador (gotas)	-																																				
Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.																																					
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	20																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	2																																				
Catalisador (gotas)	-																																				
Espuma muito rígida sem expansão																																					
S4		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	10	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	2	Espuma muito rígida sem expansão.		S9		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>20</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	20	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	-	Catalisador (gotas)	2	Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.	
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	10																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma muito rígida sem expansão.																																					
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	20																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	-																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e sem expansão.																																					
S5		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>4</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma rígida com má distribuição dos poros e pouca expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	10	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	4	Catalisador (gotas)	2	Espuma rígida com má distribuição dos poros e pouca expansão.		S10		<table><tr><td>PPG (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>PBLH (ml)</td><td>20</td></tr><tr><td>MDI (ml)</td><td>10</td></tr><tr><td>Glicerol (ml)</td><td>1</td></tr><tr><td>Silicone (ml)</td><td>-</td></tr><tr><td>Ciclopentano (ml)</td><td>4</td></tr><tr><td>Catalisador (gotas)</td><td>2</td></tr><tr><td colspan="2">Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e com boa expansão.</td></tr></table>	PPG (ml)	-	PBLH (ml)	20	MDI (ml)	10	Glicerol (ml)	1	Silicone (ml)	-	Ciclopentano (ml)	4	Catalisador (gotas)	2	Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e com boa expansão.	
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	10																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	4																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma rígida com má distribuição dos poros e pouca expansão.																																					
PPG (ml)	-																																				
PBLH (ml)	20																																				
MDI (ml)	10																																				
Glicerol (ml)	1																																				
Silicone (ml)	-																																				
Ciclopentano (ml)	4																																				
Catalisador (gotas)	2																																				
Espuma muito rígida com má distribuição dos poros e com boa expansão.																																					


S11		
	PPG (ml)	10
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	6
Espuma muito rígida e sem expansão.		


S16		
	PPG (ml)	30
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,4
	Ciclopentano (ml)	3
	Catalisador (gotas)	4
Espuma semi-rígida com boa expansão.		


S12		
	PPG (ml)	10
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma muito rígida sem expansão.		


S17		
	PPG (ml)	30
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0.4
	Ciclopentano (ml)	3
	Catalisador (gotas)	4
Espuma flexível com boa expansão e boa distribuição dos poros.		


S13		
	PPG (ml)	10
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	3
Espuma rígida com pouca expansão.		

S18		
	PPG (ml)	30
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0.4
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma flexível com boa expansão e boa distribuição dos poros.		

S14		
	PPG (ml)	20
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma semi-rígida com má distribuição dos poros sem expansão.		

S19		
	PPG (ml)	40
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,5
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma muito flexível sem expansão		

S15		
	PPG (ml)	20
	PBLH (ml)	-
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma semi-rígida, murchou após o fim do aquecimento.		

S20		
	PPG (ml)	5
	PBLH (ml)	5
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,4
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
Espuma muito rígida com boa expansão.		

S21		
	PPG (ml)	20
	PBLH (ml)	2
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,4
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma flexível sem expansão.	

S24		
	PPG (ml)	20
	PBLH (ml)	2
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,4
	Ciclopentano (ml)	3
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma semi-rígida com boa expansão e boa distribuição dos poros.	

S22		
	PPG (ml)	30
	PBLH (ml)	0,2
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,2
	Ciclopentano (ml)	3
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma flexível com boa expansão e boa distribuição dos poros.	

S25		
	PPG (ml)	40
	PBLH (ml)	15
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma semi-rígida com boa expansão e boa distribuição dos poros	

S23		
	PPG (ml)	30
	PBLH (ml)	0,2
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	-
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma flexível com boa expansão e boa distribuição dos poros	

S26		
	PPG (ml)	10
	PBLH (ml)	10
	MDI (ml)	10
	Glicerol (ml)	1
	Silicone (ml)	0,4
	Ciclopentano (ml)	2
	Catalisador (gotas)	4
	Espuma rígida com má distribuição dos poros	

Foram testadas vinte e seis composições como mostra a Tabela 4. Através da avaliação manual e macroscopia da maciez das espumas além do tamanho e da distribuição dos poros, foi determinada a melhor composição (S24).

Após a determinação da melhor composição, foram preparadas espumas com os mesmos volumes de polioli, diisocianato, glicerol e silicone, convertidos em massa, para maior precisão das medidas.

A melhor formulação foi composta por 57% de PPG, 28,5% de MDI, 5,7% de PBLH, 1,9% de glicerol, 5,7% de ciclopentano, 0,76% de silicone e 4 gotas de DBTL.

4.2- Caracterização dos produtos das esterificações do anidrido ftálico e do anidrido tetrabromoftálico com dietileno glicol e 1,4 butanodiol

Os anidridos e ácidos carboxílicos reagem com álcoois e formam ésteres por uma reação conhecida como esterificação. Na ausência de ácidos fortes este tipo de reação é muito lento, mas atinge o equilíbrio num intervalo de tempo de poucas horas, quando se submete ao refluxo um anidrido e um álcool, na presença de pequena quantidade de ácido sulfúrico ou cloreto de hidrogênio concentrados.

Como a posição do equilíbrio controla a quantidade de éster que se forma e o objetivo da síntese era a obtenção de um poliálcool, foi utilizado um excesso de diol para garantir a formação do oligômero com baixa massa molar e terminação hidroxila. A reação para obtenção do poliálcool com o anidrido ftálico pode ser descrita da seguinte maneira (Figura 15).

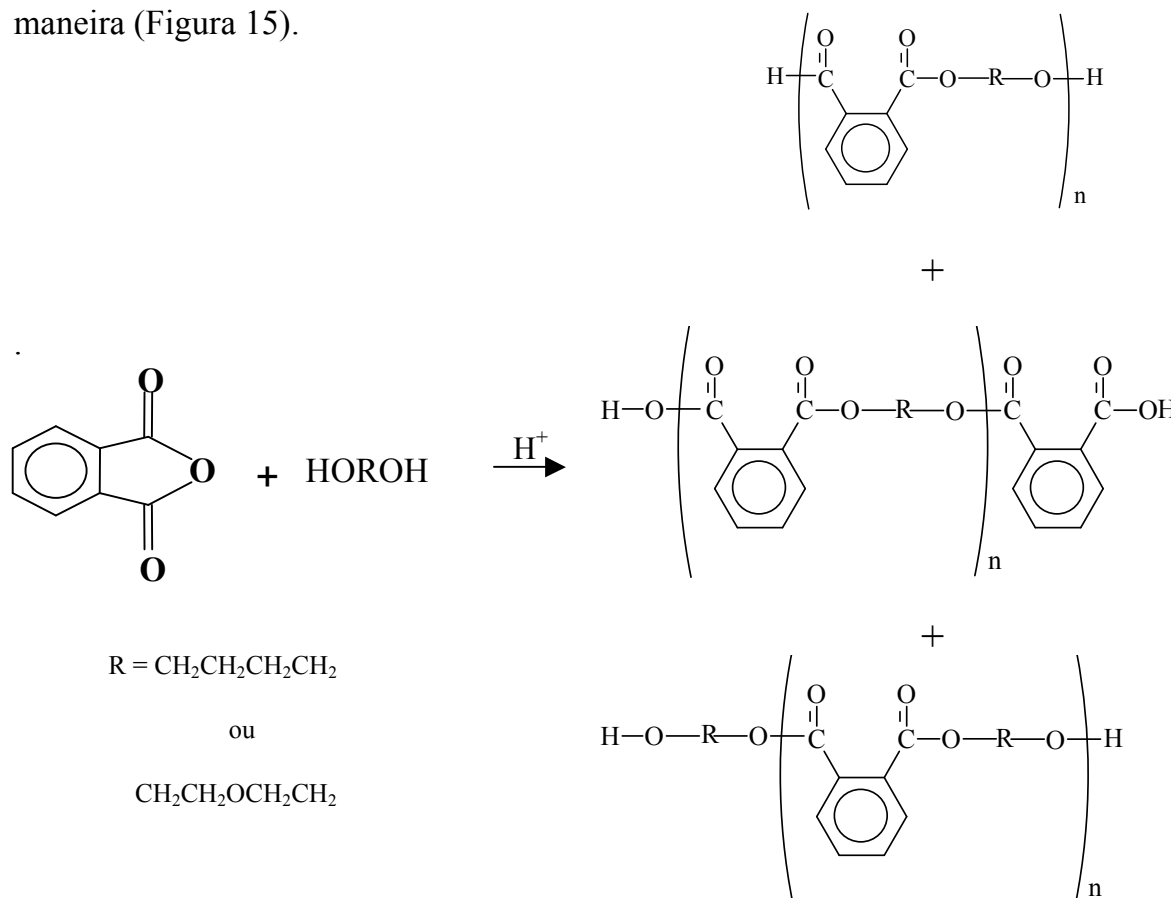


FIGURA 15 – FORMAÇÃO DO POLIOL DO ANIDRIDO FTÁLICO COM DIOL

Um polioli completamente halogenado no anel aromático foi preparado a partir do anidrido tetrabromo ftálico com dietileno glicol ou butanodiol e, com o objetivo de preparar um polioli não halogenado, foi sintetizado um polioli com anidrido ftálico e dietileno glicol (AF-DEG).

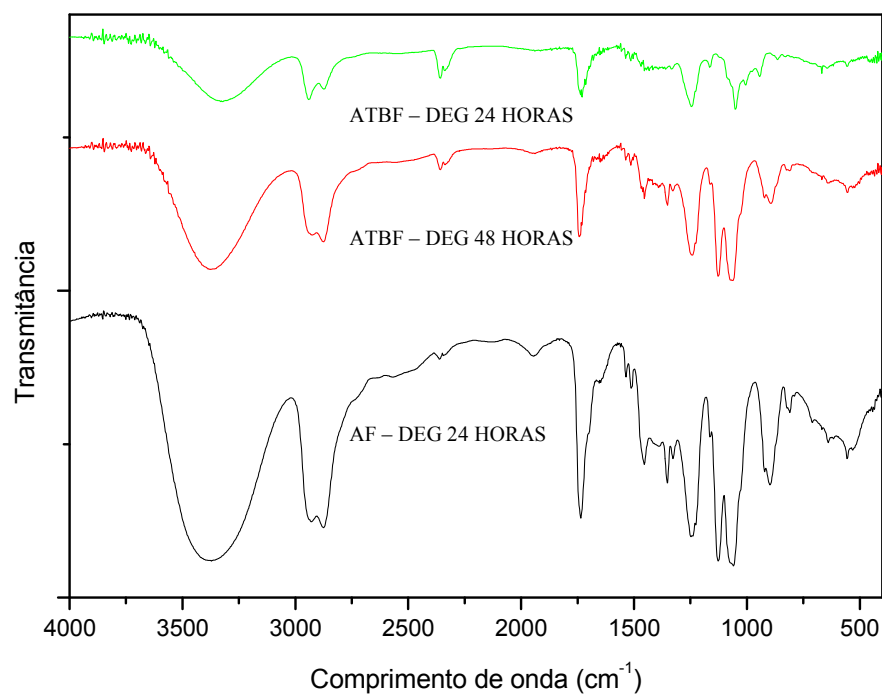


FIGURA 16 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO ATBF-DEG 24, ATBF-DEG 48 HORAS E AF-BDO 24HORAS

Os produtos obtidos (ATBF-DEG 24 horas, ATBF-DEG 48 horas, AF-BDO), foram analisados por IVTF, e os espectros obtidos estão mostrados na Figura 16. A análise do espectro das bandas de absorção no infravermelho dos três materiais mostra o surgimento da banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} de OH e o desaparecimento da banda de C=O de anidrido (banda dupla em aproximadamente 1775 e 1720 cm^{-1}) e, ainda o aparecimento de banda de carbonila de éster em aproximadamente 1750 cm^{-1} , o que sugere, a formação dos produtos. Foi observado,

também, que não há diferença entre os produtos obtidos nas reações entre o ATBF e o DEG, em relação ao tempo reacional de 24 ou 48 horas. Também foi observado o surgimento da banda em aproximadamente 550 cm^{-1} característica da ligação carbono – halogênio nos espectros dos produtos ATBF-DEG 24 horas e ATBF-DEG 48 horas.

Os valores dos índices de hidroxila e de carboxila são mostrados na Tabela 5. Para os índices de hidroxila dos polióis obtidos os valores são relativamente altos, quando comparados aos dos polióis comerciais como, por exemplo, do PBLH que é de 0,785 mg de OH/g de amostra. Estes valores podem ser justificados pela baixa massa molar dos oligômeros. Polióis comerciais apresentam menores valores nos índices de hidroxila, pois apresentam cadeias bem maiores o que diminui, em mg de amostra, o número de OH.

TABELA 5 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO AF E ATBF.

Amostra	Índice de carboxila (mgOH/g de amostra)	Índice de hidroxila (mgOH/g de amostra)	Mn
AF-DEG	5,22	167,34	650
ATBF-DEG 24h	5,40	166,71	652
ATBF-DEG 48h	5,38	167,03	651

Através dos índices de hidroxila e de carboxila é possível determinar as massas molares numéricas médias dos produtos obtidos, como mostra a expressão abaixo:

$$\begin{array}{rcl}
 (\text{I.OH} + \text{I.COOH}) & \text{-----} & 1 \text{ g de material} \\
 2 \cdot 56100 & \text{-----} & \text{Mn} \\
 \text{Mn} = & & \frac{112200}{(\text{I.OH} + \text{I.COOH})}
 \end{array}$$

Com os valores de massa molar numérica média calculados para os produtos do ATBF-DEG, pode-se propor a estrutura básica do oligômero como sendo DEG-ATBF-DEG, contaminado por algumas moléculas de mais alta Mn e umas poucas em que a carboxila esteja livre.

No caso do AF-DEG a maior faixa de massa molar é constituída de oligômeros do tipo DEG-AF-DEG-AF-DEG contaminado com material de mais alta massa molar e algumas moléculas com terminação carboxila, como no caso do ATBF-DEG.

Sabe-se que a cromatografia de exclusão por tamanho (CPG) é um dos métodos mais importantes no estudo de polímeros, pois é possível a determinação simultânea da massa molar numérica média (Mn), da massa molar ponderal média (Mw) e, também, a distribuição de massa molar (Mw/Mn). No entanto, as massas molares obtidas não são absolutas, sendo necessária a utilização de curvas de calibração.

Observando o cromatograma dos polióis do ATBF-DEG 24 e 48 horas, nota-se que as propostas teóricas da estrutura básica dos oligômeros obtidos estão coerentes (Figura 17).

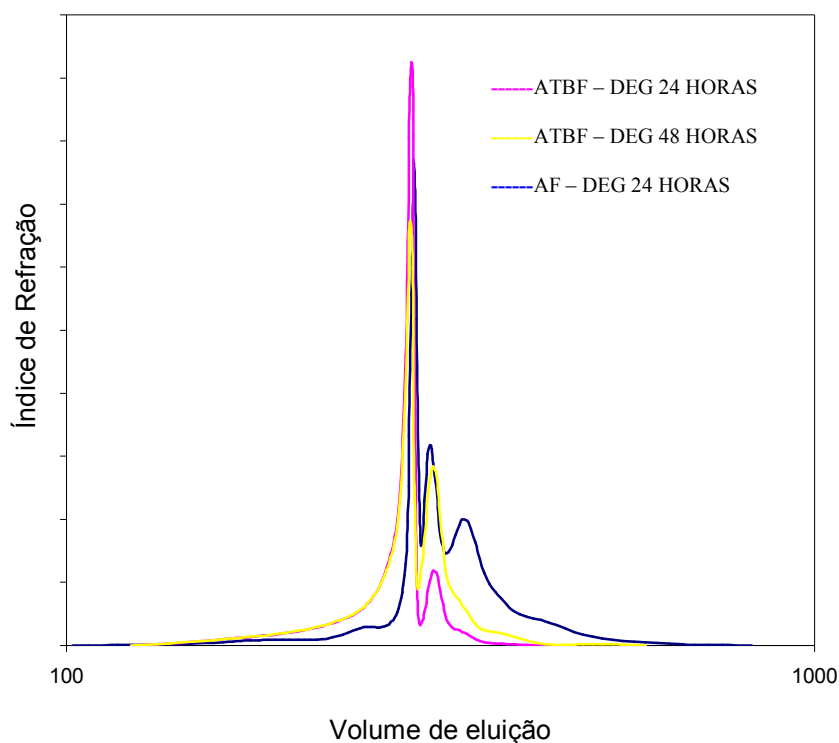


FIGURA 17 – CROMATOGRAMA OBTIDO POR CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS ATBF-DEG 24, ATBF-DEG 48 HORAS E AF-DEG 24HORAS

O polioli ATBF-BDO apresentou características químicas e físicas semelhantes às do ATBF-DEG com relação à aparência macroscópica, análise de infravermelho e índice de hidroxila e de carboxila. No entanto, nos testes para a confecção da espuma uretânica, as propriedades das espumas com ATBF-BDO não foram apropriadas, pois a espuma resultante apresentou rigidez acima da aceitável para ser usada como filtro.

A termogravimetria (TGA), ou análise termogravimétrica, é a técnica analítica em que a amostra é pesada continuamente, enquanto é aquecida a uma velocidade constante. Portanto, a TGA é útil para estudar a habilidade que uma substância possui em manter sua massa, durante o tratamento térmico a que está sendo submetida. Nesse tipo de estudo, é comum utilizar um gás inerte de maneira

tal que a mudança de peso ocorrida na amostra seja simplesmente atribuída à ação do calor, e não decorrente de reações de oxidação indesejáveis.

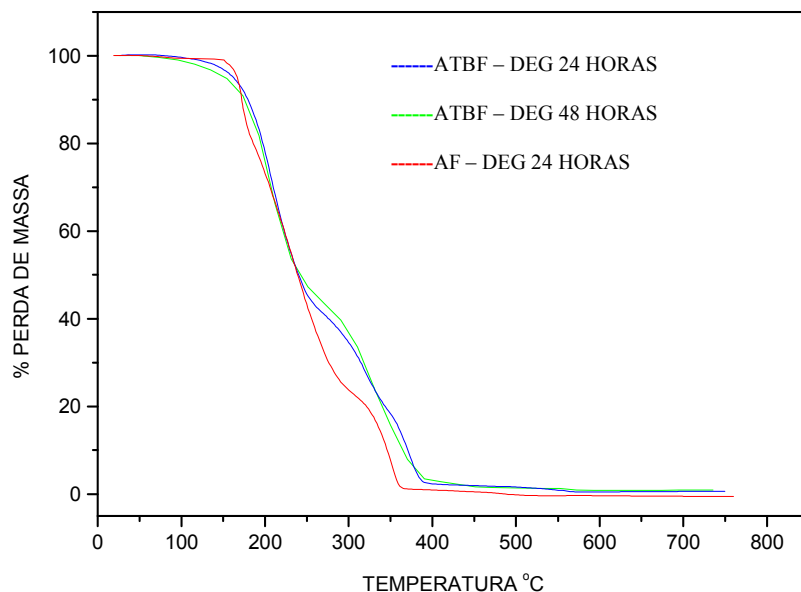


FIGURA 18 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS ATBF-DEG 24HORAS, ATBF-DEG 48 HORAS E AF-DEG 24HORAS

A avaliação do desempenho térmico dos materiais ATBF-DEG 24 horas, ATBF-DEG 48 horas e AF-DEG, realizado por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 18 e Tabela 6), revelou que o ATBF-DEG 24 horas e o de 48 horas apresentaram o mesmo comportamento diante do aquecimento. O AF-DEG apresentou um perfil semelhante. Este último deveria ser menos resistente, tendo em vista que não é halogenado; no entanto, esta diferença se dá apenas após 50% de perda de massa.

TABELA 6 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS ATBF-DEG 24 E 48 HORAS E AF-DEG 24 HORAS.

Amostra	1ª faixa		2ª faixa		3ª faixa	
	T (C°)	% *	T (C°)	% *	T (C°)	% *
AF-DEG	160	79	-	-	310	21
ATBF-DEG24h	110	55	270	25	340	20
ATBF-DEG48h	80	50	250	50	-	-

Como os polióis ATBF-BDO e ATBF-DEG apresentaram o mesmo perfil após as suas caracterizações, apenas o ATBF-DEG foi utilizado como precursor na preparação de espumas para os testes no óleo isolante.

4.3- Reações de transesterificação do PET puro e do PET comercial

Estas reações foram realizadas para reduzir a massa molar do PET, assim como conduzir a um produto com terminação hidroxilica, para que o mesmo fosse utilizado como polioli na formulação de espumas uretânicas.

Para isso, foram realizadas reações de transesterificação do PET (virgem e rejeito) com dióis (dietilenoglicol e butanodiol). A reação com o DEG está descrita abaixo (Figura 19).

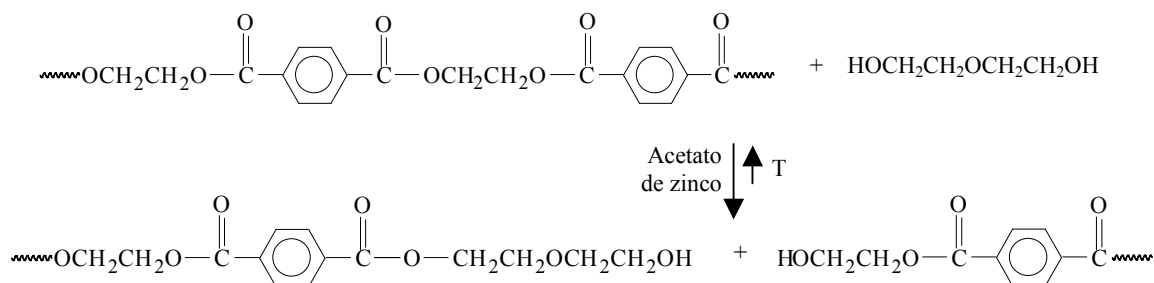


FIGURA 19 - TRANSESTERIFICAÇÃO DO PET COM DIETILENO GLICOL

A primeira reação teve por base o procedimento descrito por Lima ^[30] e que consiste de uma reação em duas etapas: na primeira etapa foi utilizado o tolueno como solvente, para que este promovesse a dispersão do diol sobre a superfície dos grânulos de PET durante a fase inicial da reação; na segunda etapa, após 1 hora o solvente deveria ser destilado, já que sua utilização foi apenas para homogeneizar o meio. Contudo, devido à baixa massa molar do dietilenoglicol, grande parte do diol foi arrastada junto com os vapores de tolueno e a reação teve que ser interrompida.

Esse problema foi solucionado com a utilização de grande excesso do glicol e na ausência do solvente (tolueno), de modo a manter uma relação volumétrica de aproximadamente 1:1. Desta forma, a despolimerização ocorreu através de uma solvólise verdadeira.

Os produtos da reação de transesterificação do PET com BDO ou com DEG foram denominados PET-BDO e PET-DEG e analisados qualitativamente por IVTF (Figura 20 e 21).

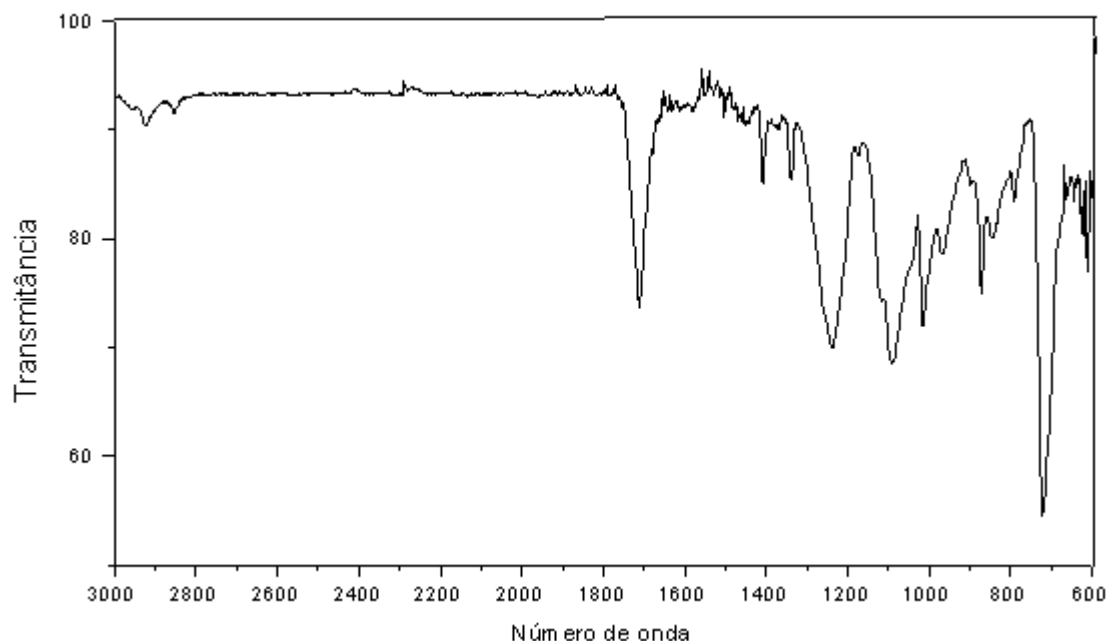


FIGURA 20 – ESPECTRO DE IVTF DO PET.

O espectro no infravermelho do PETpuro foi realizado por refletância e apresentou as seguintes bandas características: em aproximadamente 3000 cm^{-1} estiramento C-H em compostos aromáticos; em 1750 cm^{-1} estiramento C=O de éster; em 1270 cm^{-1} estiramento C(O)-O de grupos éster; em 1175 e em 1120 cm^{-1} indicativa à substituição 1,4 em anel aromático e aproximadamente 750 cm^{-1} deformação referente aos dois carbonos substituídos no anel aromático.

Os espectros de infravermelho dos produtos após a reação de transesterificação mostraram uma banda em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ característica de estiramento OH do dietilenoglicol ou do butanodiol terminal. As demais são características do material de partida.

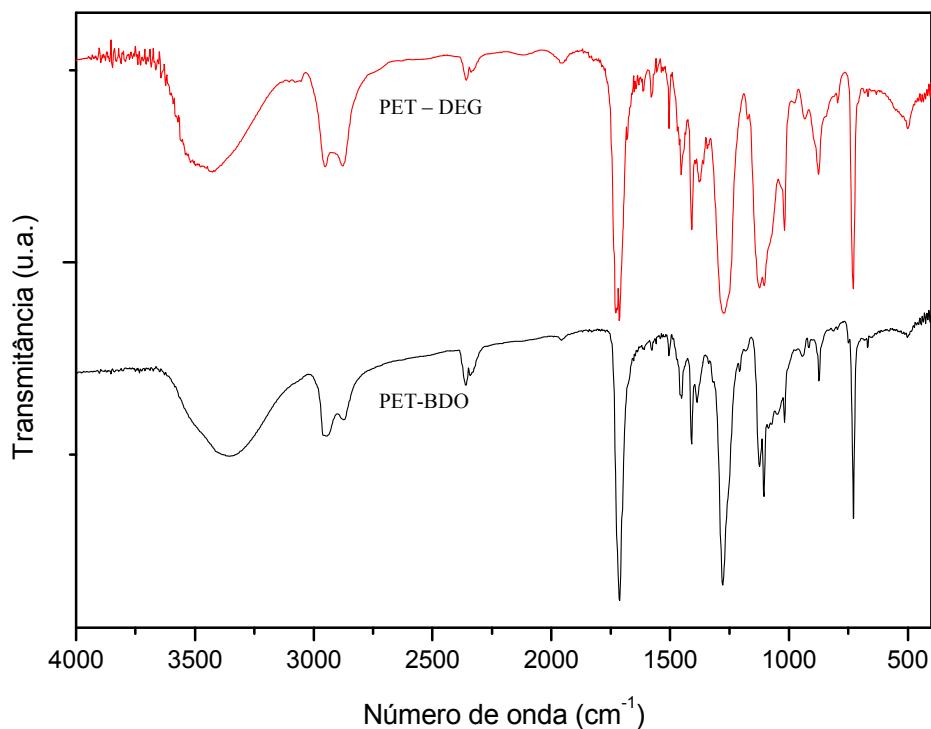


FIGURA 21 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E PET-BDO.

Tendo sido verificada a eficiência da reação de transesterificação do PET tanto com o dietilenoglicol quanto com o butanodiol, optou-se por realizar as demais análises e reações apenas com o dietilenoglicol, pois a espuma apresentou melhores propriedades para ser aplicada como filtro com esse diol.

A análise das curvas da CPG mostra uma larga faixa de massa molar e uma maior dispersão para o produto de reação do PET_{virgem} (Figura 22).

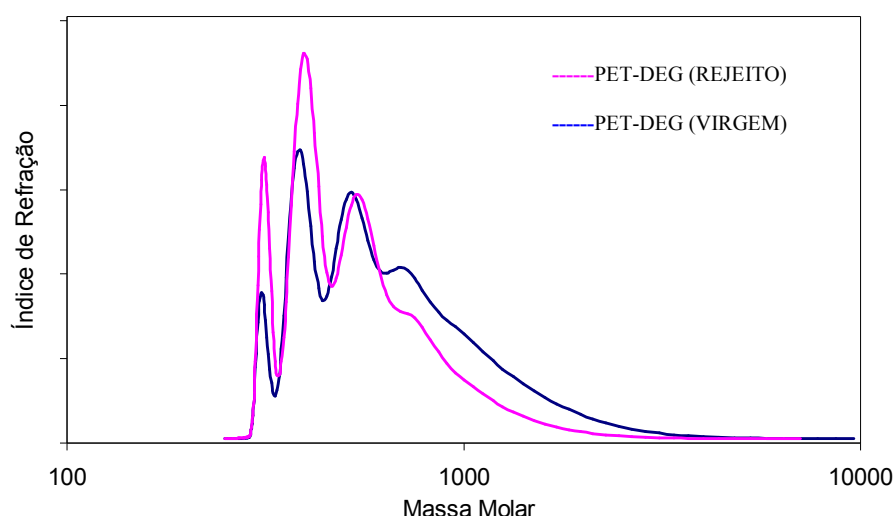


FIGURA 22 – CROMATOGRAMA DE ANÁLISE DE CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS PET-DEG (REJEITO) E PET-DEG (VIRGEM).

Foram realizadas determinações dos índices de hidroxila e de carboxila sendo que os resultados são mostrados na Tabela 7. Estes valores são altos quando comparados aos dos polióis comerciais. Estes índices de acidez indicam que aproximadamente $\pm 2,5\%$ das cadeias têm terminação CO_2H , fato que não influenciou na formação da espuma, pois estes grupamentos reagem com o NCO.

Através de cálculos teóricos a partir dos valores dos índices de hidroxila e de carboxila é possível obter o valor da massa molar numérica dos oligômeros, como mostra a expressão abaixo:

$$\begin{aligned}
 & \frac{(I.OH + I.COOH)}{2 \cdot 56100} \cdot 1 \text{ g de material} \\
 & \text{Mn} = \frac{112200}{(I.OH + I.COOH)}
 \end{aligned}$$

TABELA 7 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DOS PRODUTOS DO PET

Amostra	Índice de carboxila (mgKOH/g de amostra)	Índice de hidroxila (mgKOH/g de amostra)	Mn
PET-DEG _{virgem}	4,39	159,83	683
PET-DEG _{rejeito}	3,97	159,53	686

Como parte complementar à caracterização do PET-DEG foram realizadas análises de RMN de ^{13}C e de ^1H . Os espectros revelaram diversos picos que não puderam ser identificados com precisão devido à complexidade da amostra. Foi possível apenas, afirmar que os hidrogênios representados pelos picos na região entre 4,7 e 2,4 ppm são referentes à parte alifática das moléculas e os encontrados em aproximadamente 8,0 ppm são sinais de hidrogênios do anel aromático. O espectro de RMN ^1H permitiu que fosse estabelecida uma relação entre hidrogênios aromáticos e alifáticos (1:2,35) através da integração das áreas correspondentes (Figura 23).

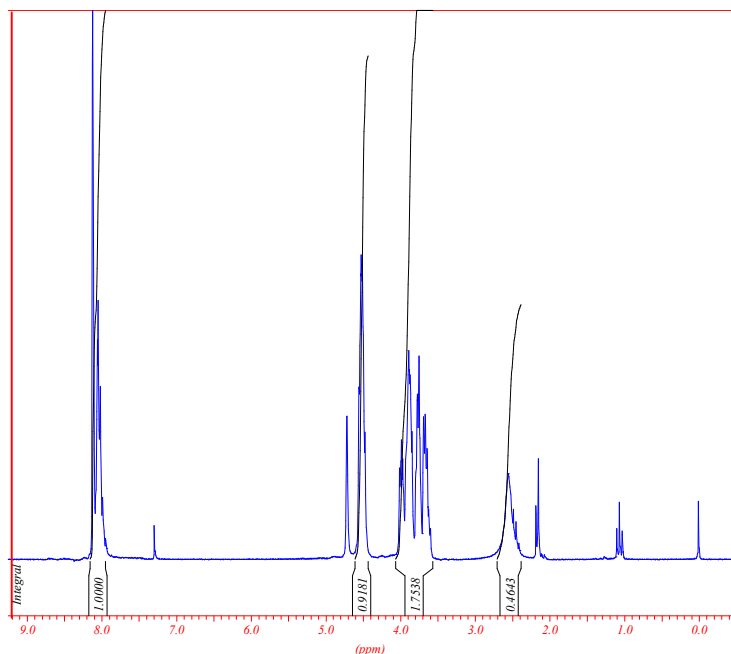


FIGURA 23 – ESPECTRO DE RMN ^1H DO PET-DEG_{REJEITO}.

As análises termogravimétricas foram realizadas com o PET_{puro} e com o produto de transesterificação, o PET-DEG. O mecanismo para degradação térmica do PET encontrado na literatura pode ser descrito da seguinte maneira (Figura 24):

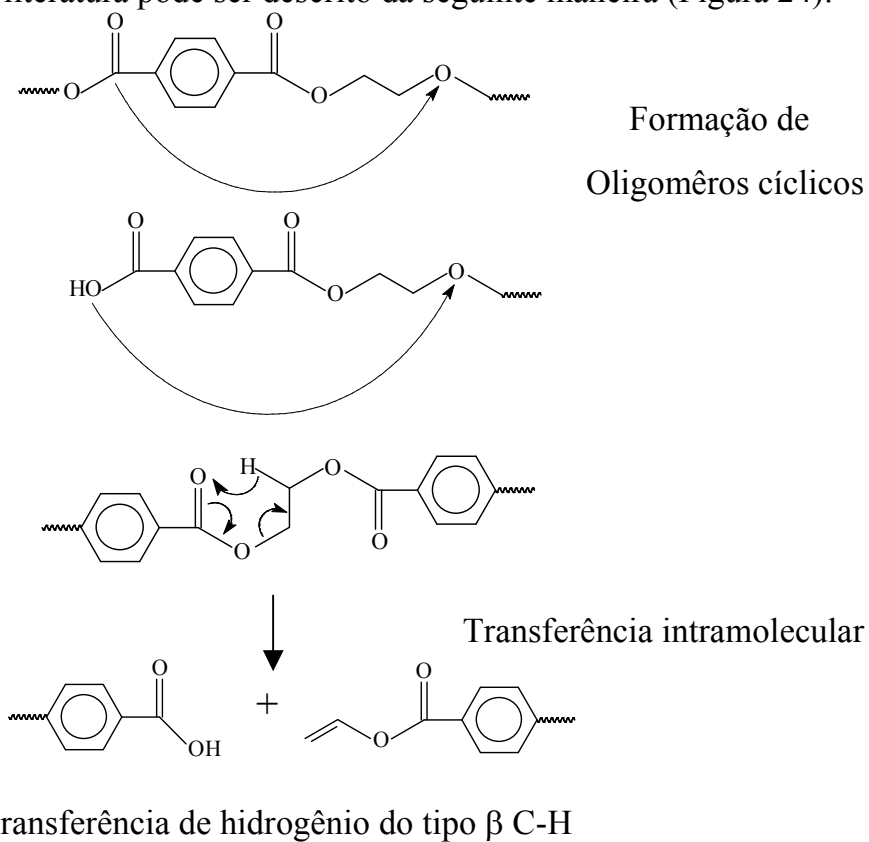


FIGURA 24 – MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PET.

O termograma do PETpuro apresentou duas regiões de perda de massa: a primeira teve início em aproximadamente 400 °C e a segunda faixa em aproximadamente 475°C.

O produto denominado PET-DEG apresentou três regiões de perda de massa: a primeira faixa teve início em 100 °C e pode ser atribuída à liberação de água e dos dióis não reagidos; a segunda faixa iniciou em aproximadamente 300 °C e pôde ser atribuída à degradação de grupos terminais do dietilenoglicol formando 1,4- dioxano e ácido carboxílico terminal o qual foi formado pelo rearranjo intramolecular com transferência de hidrogênio (Figura 25). As perdas de massa a partir de 400°C são semelhantes às do PET puro (Figura 26).

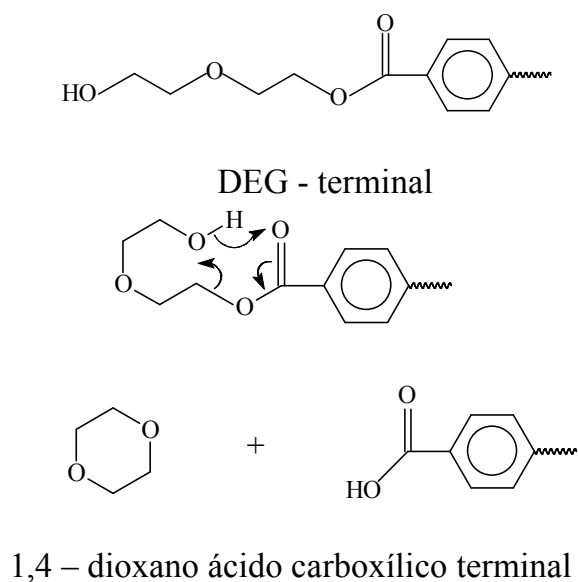


FIGURA 25 – MECANISMO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PET-DEG DESCRITO NA LITERATURA.

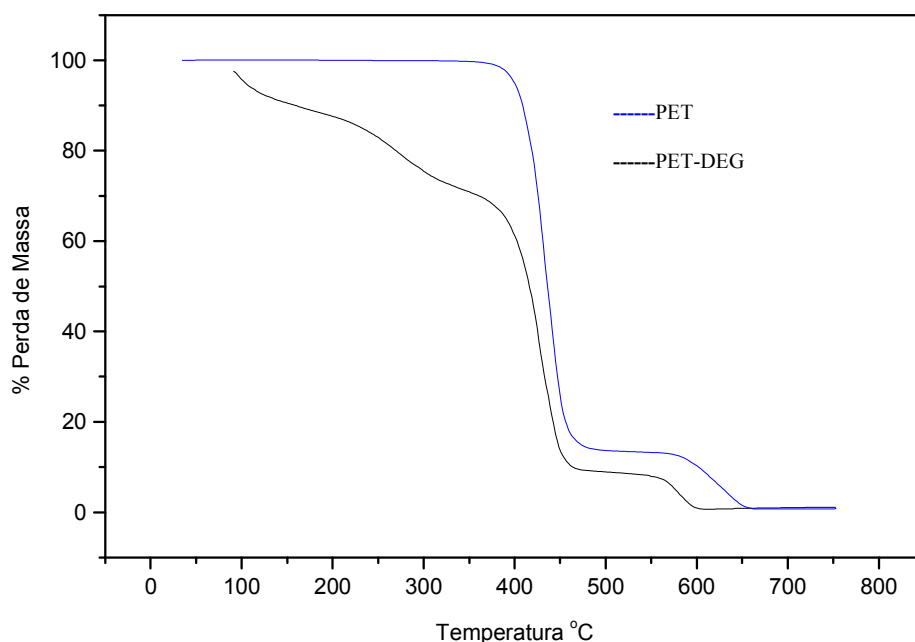


FIGURA 26 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PET E DO PET-DEG.

Parte do produto obtido da despolimerização do PET foi utilizado como precursor na síntese da espuma uretânica seguindo a metodologia desenvolvida anteriormente. O restante foi modificado quimicamente através de reações de halogenação.

4.4- Reação de modificação do PET transesterificado

4.4.1 – Modificação com N-cloro succinimida

Primeiramente foram realizadas reações de cloração ou de bromação utilizando a N-cloro ou a N-bromo succinimida. Essa reação segue um mecanismo radicalar havendo a formação de radicais cloro ou bromo quando o meio reacional é submetido ao aquecimento. Alguns cuidados devem ser tomados para favorecer a substituição dos hidrogênios do anel aromático pelos átomos de halogênio: presença

de cloreto férrico e ausência de luz. Se estes cuidados não forem tomados, pode haver a substituição dos hidrogênios carbinólicos.

A reação de cloração do PET transesterificado pode ser descrita de seguinte forma (Figura 27).

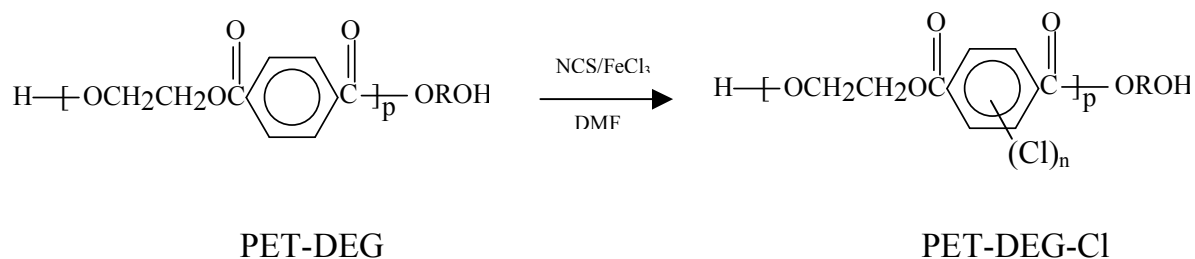


FIGURA 27 – REAÇÃO DE CLORAÇÃO DO PET TRANSESTERIFICADO

O produto foi analisado por IVTF e o espectro foi comparado ao do PET-DEG.

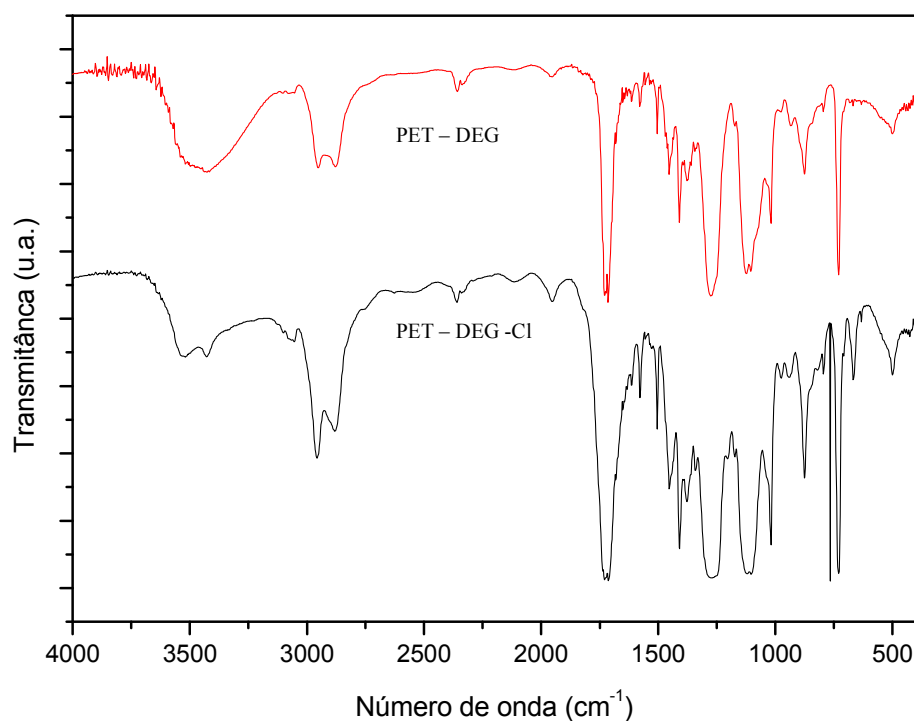


FIGURA 28 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E DO PET-DEG-CL

A observação dos espectros permite notar o aparecimento de uma banda em $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ que é característica de C-Cl, as demais bandas são características dos grupamentos também presentes no PET-DEG, composto de partida (Figura 28). Entretanto, este dado não foi considerado suficiente para comprovar a halogenação no anel. Para isso, foram realizadas análises espectros de RMN de ^{13}C (Figura 29) e de ^1H (Figura 30), que não oferecem dados diretos, mas evidenciam a modificação.

Fazendo o Dept 135 de ^{13}C do produto modificado, não aparecem carbonos primários na região de 60 a 80 ppm, característica dos carbinólicos, o que caracteriza a não substituição na parte alifática da macromolécula. Este espectro não pode garantir a substituição no anel aromático, pois os carbonos quaternários desaparecem neste tipo de análise.

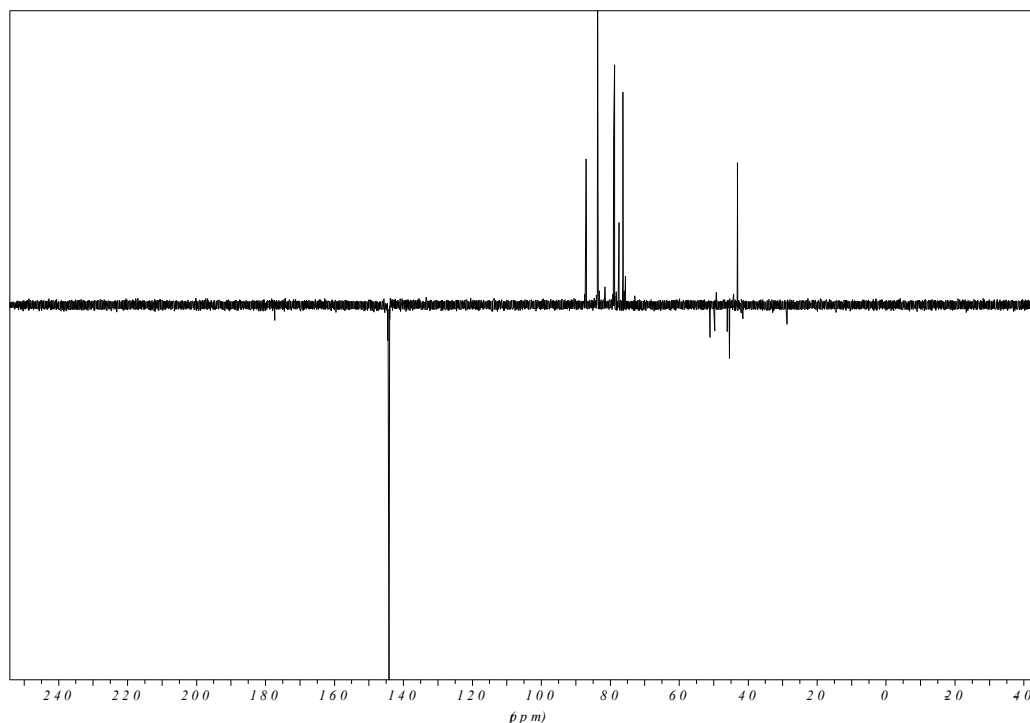


Figura 29 – Dept ^{13}C do PET-DEG-Cl

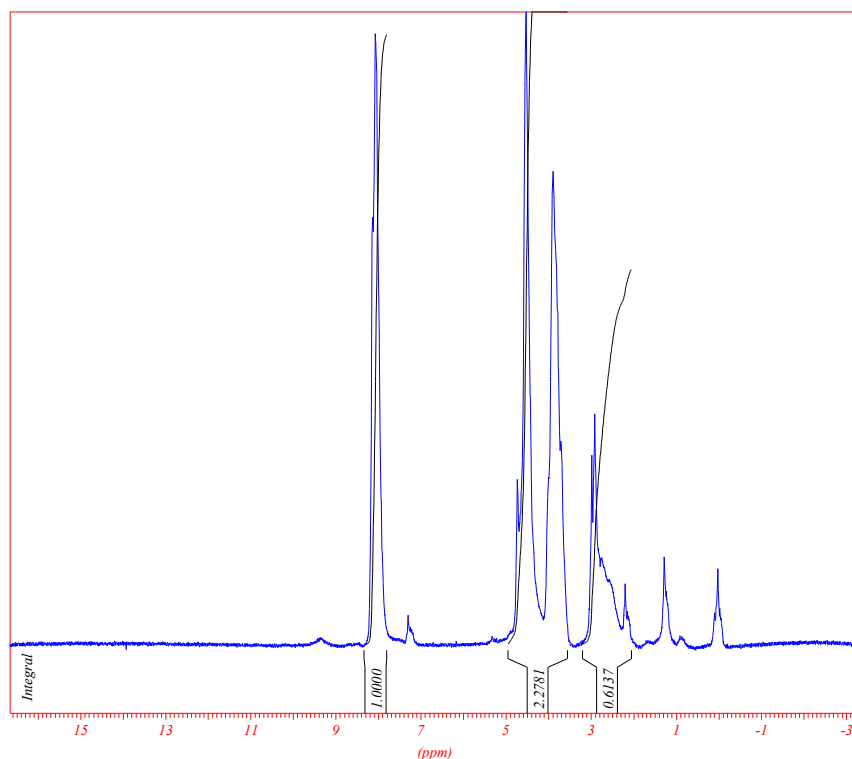


FIGURA 30 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO PET-DEG-CL.

Já com a análise de RMN de ^1H (Figura 30) a substituição torna-se mais clara, pois integrando as áreas correspondentes ao PET-DEG, para aromáticos e alifáticos a relação é de 1:2,35 já para o PET-DEG-Cl esta relação é de aproximadamente 1:2,87, caracterizando uma diminuição de, aproximadamente, 22% nos hidrogênios aromáticos, sugerindo a substituição no anel, como desejado.

Foram determinados os valores dos índices de hidroxila e de carboxila (Tabela 8) do produto de cloração, sendo que os valores obtidos foram próximos aos do PET-DEG antes da reação de halogenação. A variação dos valores encontra-se dentro do erro experimental o que sugere que a modificação química não alterou a quantidade de hidroxila do material.

TABELA 8 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-CL

Amostra	Índice de carboxila (mgKOH/g de amostra)	Índice de hidroxila (mgKOH/g de amostra)	Mn
PET-DEG	4,39	159,83	683
PET-DEG -Cl	4,21	158,75	688

A análise por CPG do produto clorado apresentou uma larga faixa de distribuição de massa molar (Figura 31).

Este fato pode ser justificado pelo que segue: considerando que a reação de cloração ocorre segundo mecanismo radicalar, em cadeias de PET-DEG de tamanhos distintos, pode ocorrer substituição no anel de várias unidades do Cl, formando anéis mono até policlorados, aumentando a polidispersão.

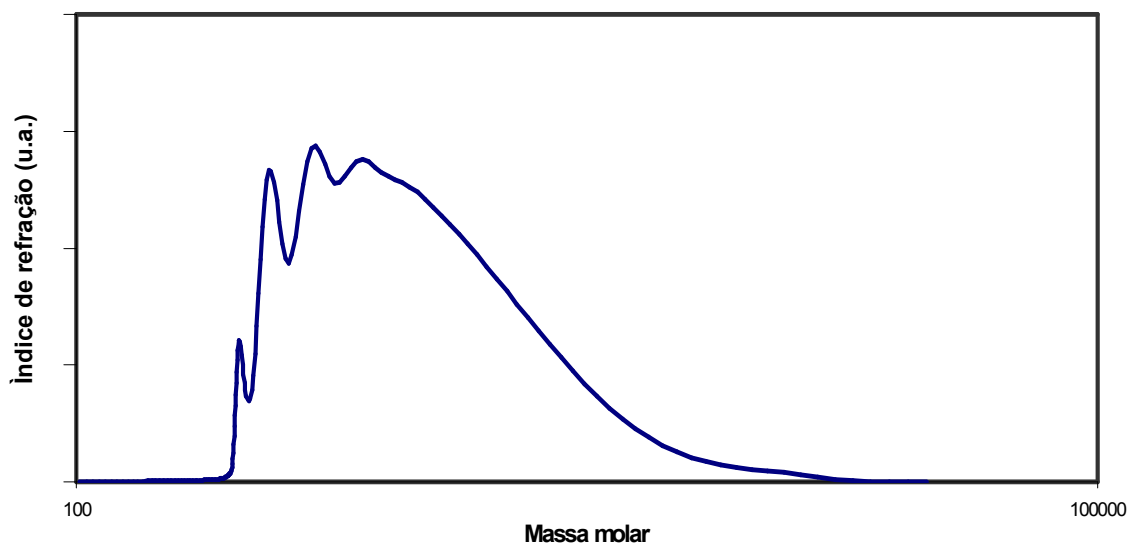


FIGURA 31 – CROMATOGRAMA DE ANÁLISE DE CPG COM DETECÇÃO POR ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS PRODUTOS PET-DEG-CL

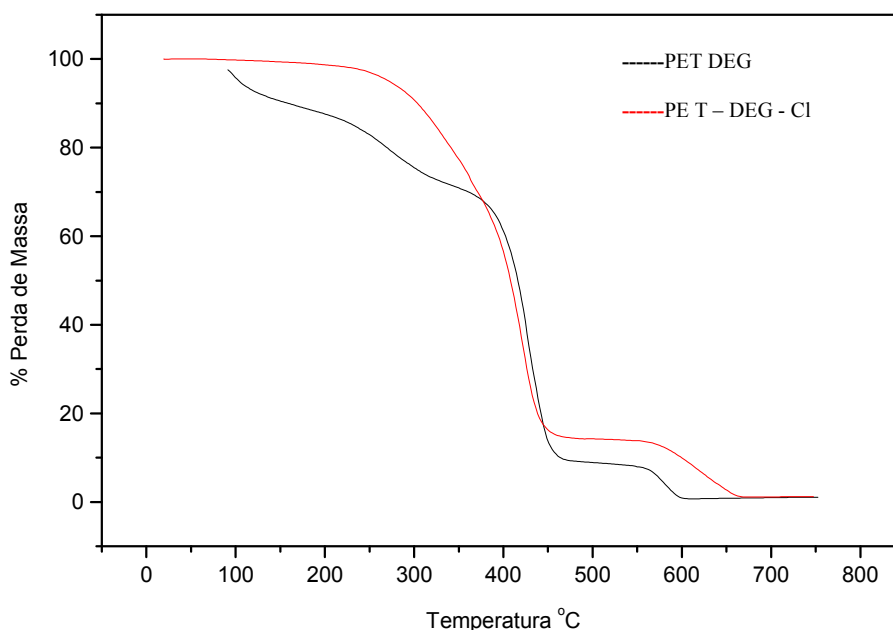


FIGURA 32 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS PET-DEG E PET-DEG-CL

A avaliação térmica dos produtos à base de PET mostrou que o polímero comercial (PET) foi o mais estável termicamente. Após a reação com DEG, a resistência térmica diminuiu consideravelmente, como consequência da diminuição da massa molar do polímero. Com a incorporação das unidades de halogênio, pode ser observado que o cloro tornou o material mais resistente, como esperado (Figura 32).

O produto obtido foi utilizado como precursor na síntese da espuma uretânica seguindo a metodologia desenvolvida anteriormente. A espuma foi denominada PU PET-DEG-Cl, que será discutida e abordada oportunamente.

4.4.2 – Modificação com N-bromo succinimida

A reação de bromação do PET transesterificado com a N-bromo-succinimida pode ser descrita de seguinte forma, (Figura 33):

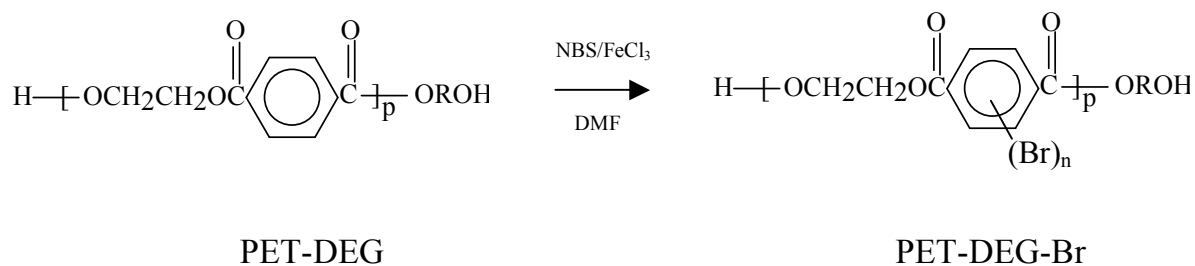


FIGURA 33 – REAÇÃO DE BROMAÇÃO DO PET TRANSESTERIFICADO

O produto obtido foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho.

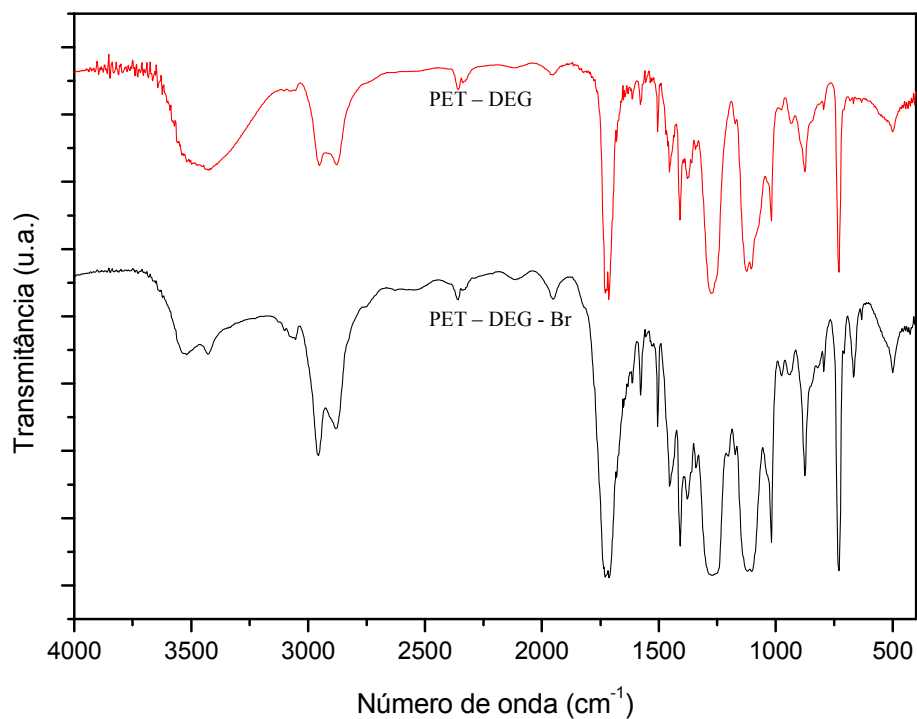


FIGURA 34 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG E DO PET-DEG-BR.

O aparecimento de banda em aproximadamente 640 cm^{-1} (C-Br) evidencia a bromação do PET-DEG (Figura 34). As demais bandas são características do material de partida e já foram descritas anteriormente.

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Figura 35) mostra os picos característicos dos hidrogênios carbinólicos entre 4,7 e 2,4 ppm e absorções em aproximadamente 8,0 ppm que são sinais indicativos de hidrogênios em anel aromático. Através da integração das áreas dos picos é possível determinar a proporção entre hidrogênios como sendo de 1: 2,93 para os carbinólicos e os aromáticos, respectivamente. Esse valor indicou uma substituição de 22,45% dos hidrogênios do anel aromático por bromo.

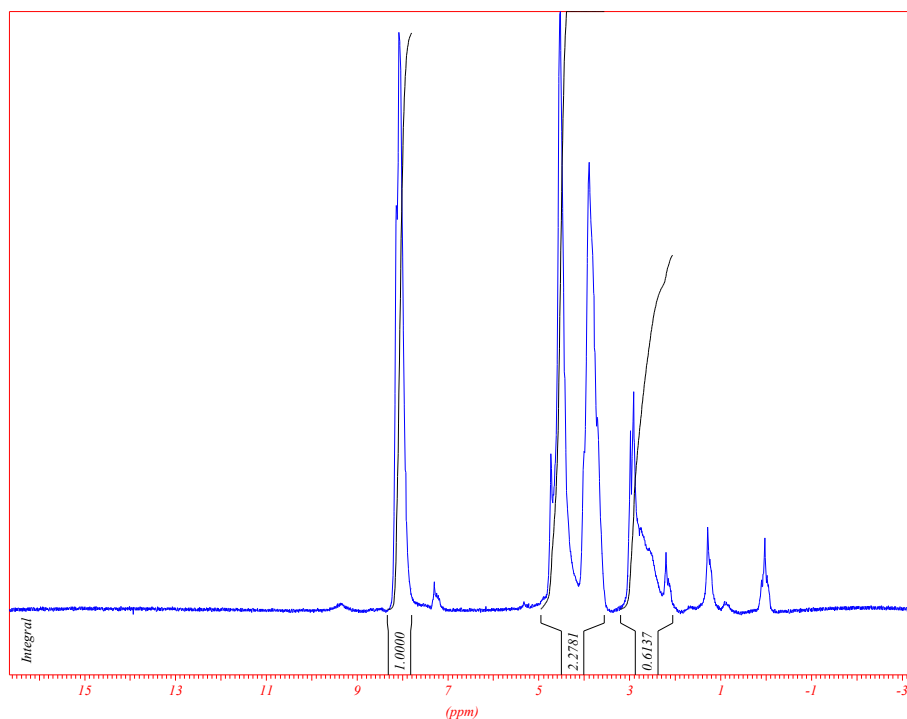


Figura 35 – Espectro de RMN de ^1H do PET-DEG-Br.

Como dado complementar da caracterização do PET-DEG bromado, foram realizadas análises por RMN, sendo que o resultado do Dept ^{13}C para o produto bromado é semelhante ao do clorado, não havendo sinais atribuíveis aos hidrogênios primários na região dos carbinólicos. Fato que evidencia a não halogenação alifática (Figura 36).

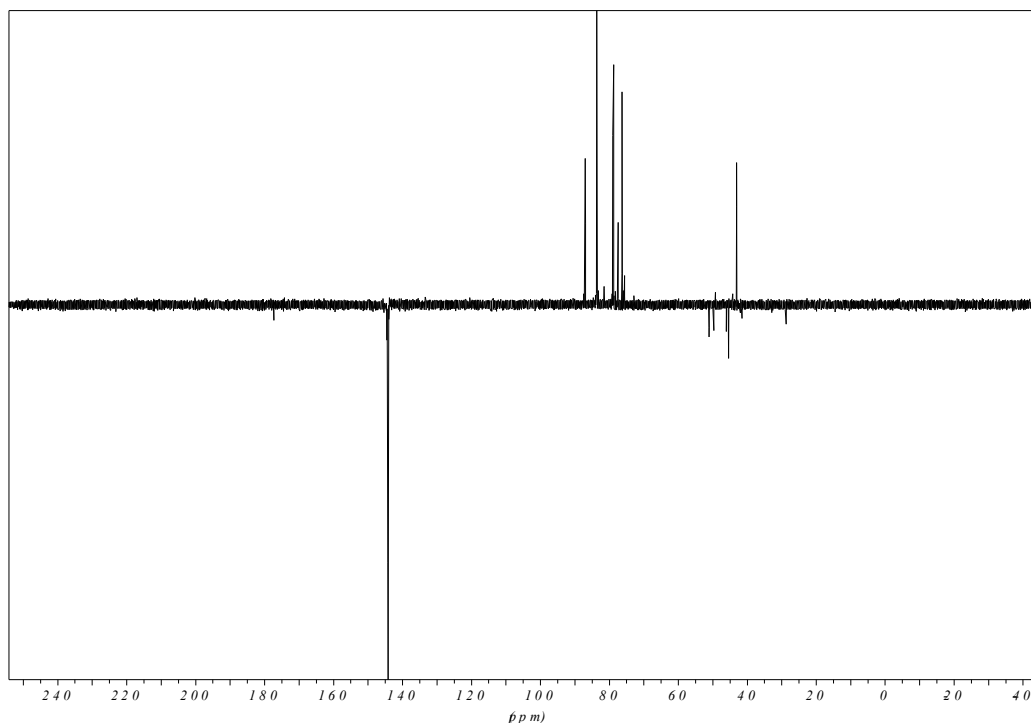


FIGURA 35 – DEPT ^{13}C DO PET-DEG-BR

FIGURA 36 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO PET-DEG-BR.

Foram determinados os índices de hidroxila e de carboxila dos produtos (Tabela 9), pelos quais foi possível verificar que a bromação não afetou a estrutura do oligômero de partida. Não houve variação em tais índices, que quantificam a terminação das cadeias, de maneira análoga àquela observada para o produto de reação com a N-cloro succinimida.

TABELA 9 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-BR

Amostra	Índice de carboxila (mgKOH/g de amostra)	Índice de hidroxila (mgKOH/g de amostra)	Mn
PET-DEG	4,39	159,83	683
ATBF-DEG-Br	3,79	157,72	694

A avaliação térmica dos produtos bromados mostrou que o halogênio ligado à cadeia polimérica aumenta sua resistência térmica quando comparado com o precursor sem halogênio (Figura 37).

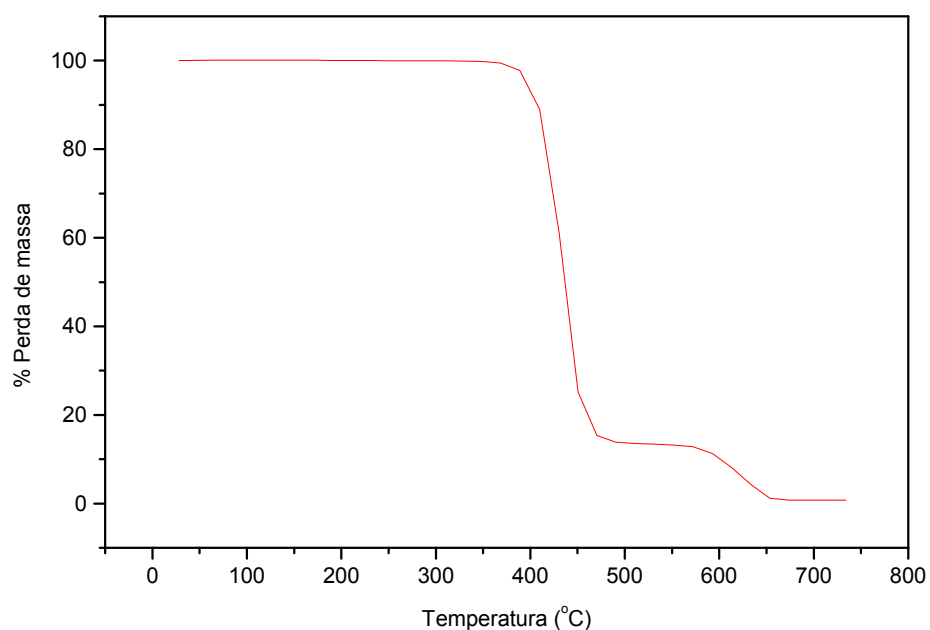


FIGURA 37 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS PET-DEG-BR.

O produto obtido foi utilizado como precursor na síntese da espuma uretânica seguindo a metodologia já descrita. A espuma foi denominada PU PET-DEG-BR, que será abordada oportunamente.

4.4.3 – Modificação com bromo elementar

Reações orgânicas clássicas como a halogenação (Figura 38) por substituição eletrofílica são rotas possíveis para a modificação do PET-DEG. Dessa forma, uma reação de bromação alternativa do PET transesterificado é mostrada abaixo:

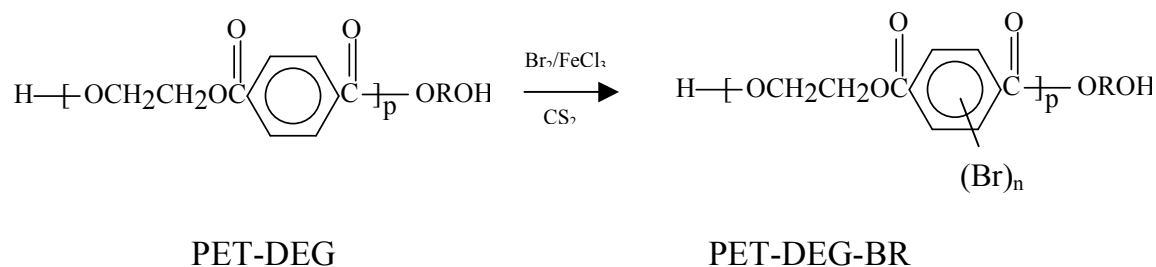


FIGURA 38 – REAÇÃO DE BROMAÇÃO COM Br_2 DO PET TRANSESTERIFICADO

O poliálcool halogenado obtido por esta rota foi denominado PET-DEG-Br2 o qual foi analisado por espectroscopia no infravermelho e apresentou uma banda em aproximadamente 630 cm^{-1} que indica ligação C-Br; além das outras bandas características (Figura 39).

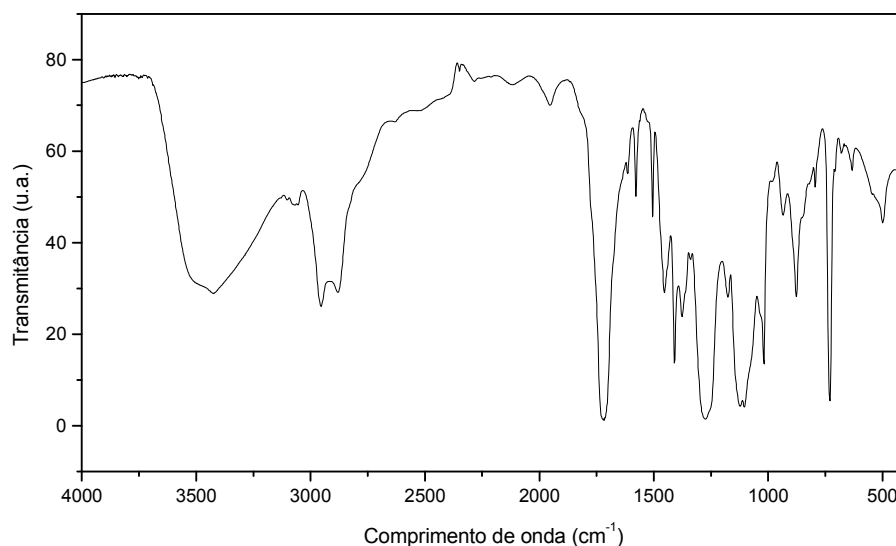


FIGURA 39 – ESPECTRO DE IVTF DO PET-DEG-BR2.

Para confirmar a substituição, foram feitas análises de RMN de ^1H e Dept 135, de modo similar ao realizado para os produtos das reações anteriores.

Os dados obtidos demonstraram uma grande semelhança com os resultados obtidos para os produtos da cloração. O poliol bromado apresentou comportamento semelhante do Dept 135 de ^{13}C ; não foram observadas absorções que correspondem aos carbonos carbinólicos na região de 60 a 80 ppm, o que caracteriza a não substituição na parte alifática da macromolécula (Figura 40). No espectro de RMN de ^1H uma relação de aproximadamente 1:2,66 entre os hidrogênios aromáticos e alifáticos caracterizou uma diminuição de apenas 13,2% dos hidrogênios aromáticos, indicando que a halogenação através da NBS foi mais eficiente (Figura 41).

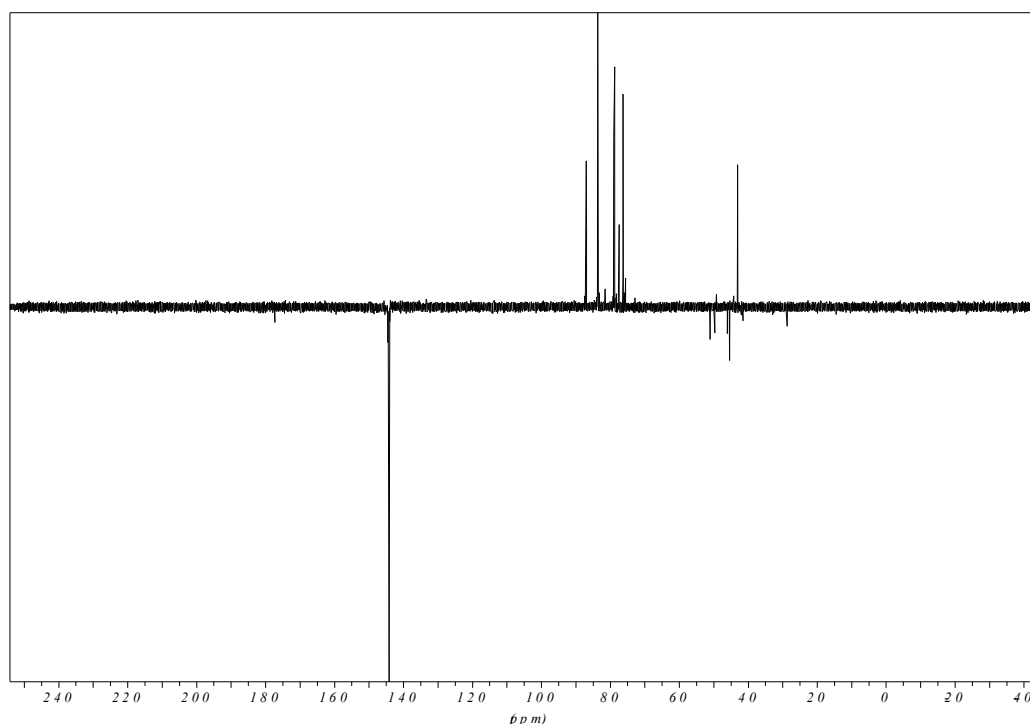


FIGURA 40 – DEPT ^{13}C DO PET-DEG-Br2

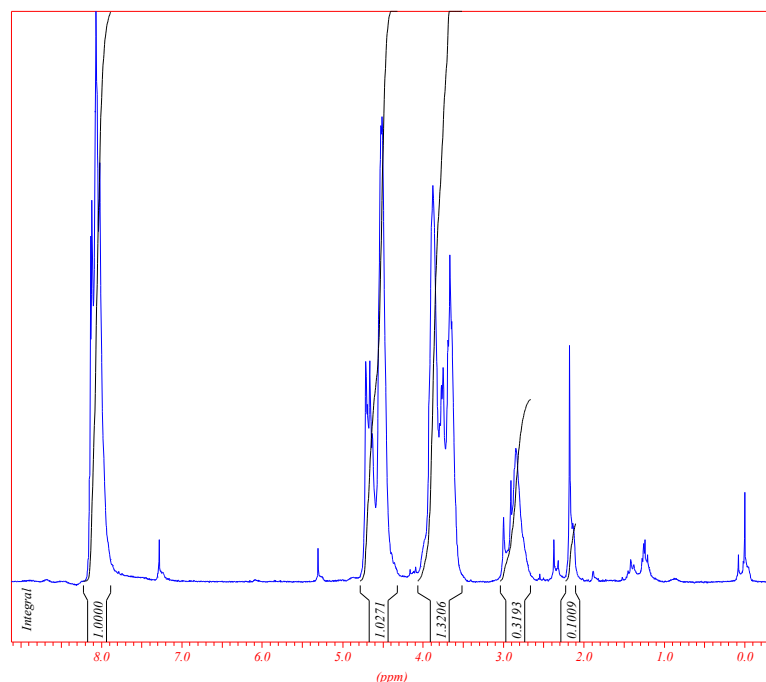


FIGURA 41 – ESPECTRO DE RMN DE H^1 DO PET-DEG-Br2

Foram determinados os índices de hidroxila e de carboxila dos produtos, comparando os valores do material de partida com os do bromado. A variação observada encontra-se dentro do erro experimental o que evidencia que a modificação química não alterou a quantidade de hidroxila e de carboxila do material.

TABELA 10 – ÍNDICES DE HIDROXILA E DE CARBOXILA DO PET-DEG-Br2

Amostra	Índice de carboxila (mgKOH/g de amostra)	Índice de hidroxila (mgKOH/g de amostra)	Mn
PET-DEG	4,39	159,83	683
ATBF-DEG-Br2	4,12	159,72	685

A avaliação térmica dos produtos à base de PET revelou que, com a incorporação das unidades de halogênio, pode ser observado que o cloro tornou o material mais resistente, como esperado. (Figura 42)

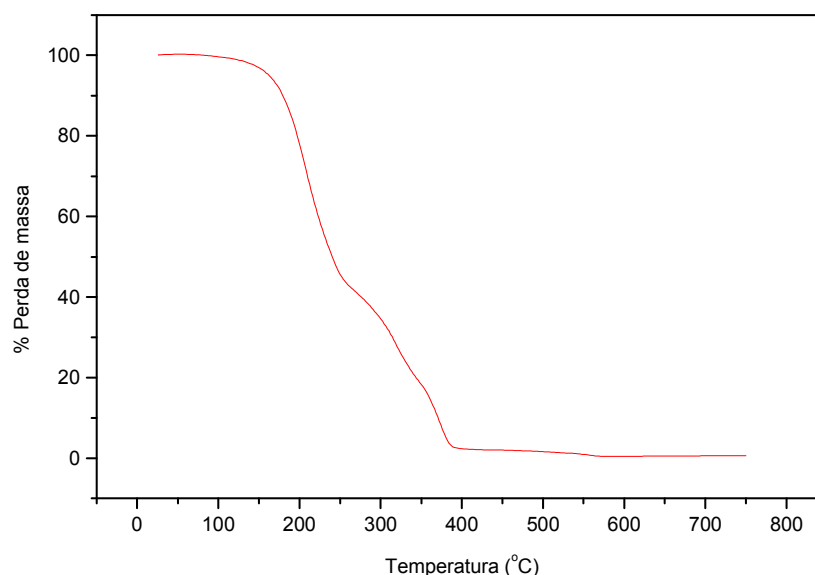


FIGURA 42 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRODUTO PET-DEG-Br2

Também nesse caso, o produto obtido foi utilizado como precursor na síntese da espuma uretânica seguindo a metodologia desenvolvida anteriormente. A espuma foi denominada PU PET-DEG-Br2.

4.5 – Espumas com os polióis sintetizados

A preparação das espumas utilizando os polióis obtidos neste trabalho (AF-DEG, ATBF-DEG, PET-DEG, PET-DEG-Cl E PET-DEG-Br) foi realizada conforme descrito no item 3.2.

As quantidades de cada componente foram de: 1kg de PPG, 500g de MDI, 100g de PBLH, 33,4 mL de glicerol, 100 mL de ciclopentano, 13,4 mL de silicone, seguindo a composição S24. Foram acrescentados, ainda, 100 mL do poliol sintetizado, tendo sido obtidas cinco espumas.

As espumas apresentaram propriedades macroscópicas semelhantes, como densidade, rigidez, distribuição e tamanho de células homogêneos, podendo, então ser comparados entre si, com relação à captação do PCB no óleo mineral isolante.

4.6 – Testes de adsorção

Considerando o objetivo principal e inicialmente proposto de remover os contaminantes do óleo mineral, as espumas foram submetidas aos ensaios de adsorção.

4.6.1 Testes laboratoriais de adsorção

Os ensaios em escala laboratorial mostraram uma adsorção de PCB equivalente a 68% para a espuma halogenada e 28% para a espuma confeccionada com precursor não halogenado. Estes resultados indicaram claramente o efeito do bromo no processo de adsorção das bifenilas policloradas.

4.6.2 Testes pilotos de adsorção

Os corpos de prova utilizados na determinação foram recortados nas dimensões de 19x19x2cm (Figura 43), tendo sido cortados quatro corpos de prova de cada bloco de espuma, os quais foram dispostos, como meio filtrante, em um filtro prensa (Figura 44). Pelo filtro foi circulado óleo mineral isolante contaminado com teor pré-determinado de PCB.

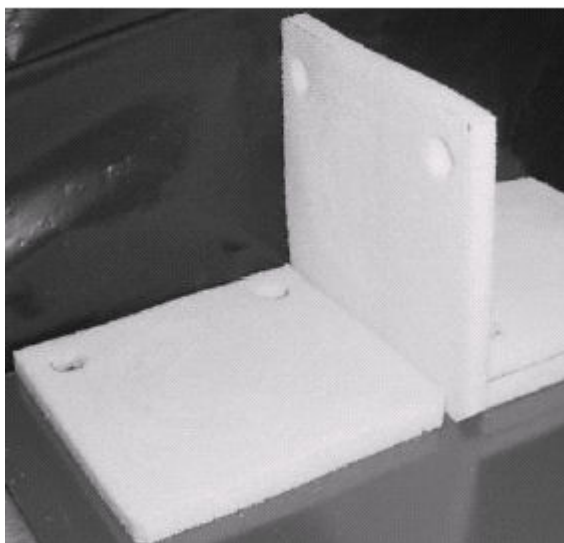


FIGURA 43 – PLACAS DE ESPUMA.



FIGURA 44 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO.

A amostra de óleo foi pré-tratada por cromatografia preparativa utilizando uma coluna contendo Florisil (silicato de alumínio e magnésio). Este procedimento foi realizado para remoção de possíveis produtos de oxidação no óleo, tendo em vista que os tempos de retenção destes coincidem com os dos PCBs na cromatografia de fase gasosa.

Após o pré-tratamento, o óleo contaminado com PCBs (concentração inicial = 74,5 mg/L) foi circulado pelas espumas durante um período de oito horas, tendo sido retiradas alíquotas do óleo em intervalos de tempo de uma hora.

Foram comparados os resultados obtidos com as espumas contendo o poliol do anidrido ftálico (AF-DEG) com aqueles obtidos com a espuma contendo o poliol do anidrido tetrabromo ftálico (ATBF). Essa comparação permite a avaliação do efeito do halogênio na composição química da espuma (Figura 45).

A saturação da espuma preparada a partir do poliol AF-DEG ocorreu na segunda hora de ciclo, tendo um teor de PCB adsorvido igual a aproximadamente 46,9% do total presente inicialmente. A partir desse ciclo o PCB adsorvido entrou em processo de dessorção e adsorção, representando um desperdício de tempo e energia a continuidade dos ciclos.

O teste de adsorção com a espuma à base do poliol ATBF-DEG teve um desempenho inferior em relação à espuma com o poliol AF-DEG, sem halogênio, tendo um máximo de adsorção de aproximadamente 24,69%, sido alcançado em uma hora de ciclo. Esse comportamento não era o esperado, pois, com a utilização de um poliol contendo anéis aromáticos polibromados, esperava-se que ocorreria uma maior interação com o PCB e isso faria com que houvesse uma grande adsorção. Esse resultado talvez possa ser justificado pelo impedimento estérico provocado pelos átomos de bromo que impedem a adsorção do PCB pela espuma.

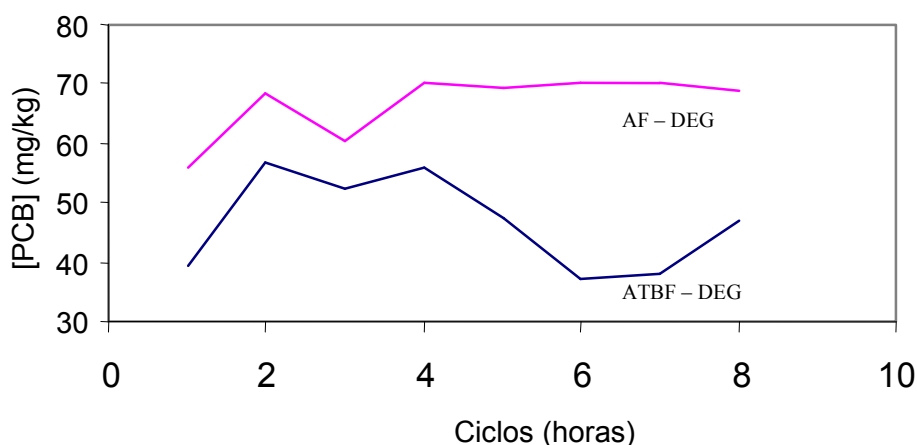


FIGURA 45 – GRÁFICO DE ADSORÇÃO DA ESPUMA À BASE DE AF-DEG E ATBF-DEG.

As espumas contendo os polióis derivados do PET (PET-DEG, PET-DEG-Cl e PET-DEG-Br) foram comparadas entre si, considerando a capacidade de adsorção do PCB presente no óleo, contendo o mesmo teor do contaminante (74,5 mg/l).

Os resultados obtidos no teste de adsorção, realizado para a espuma contendo o PET-DEG-Cl que possui aproximadamente 22% dos seus hidrogênios substituídos por cloro, revelaram que a espuma clorada foi mais eficiente na captação do contaminante, quando comparada àquela obtida a partir do poliol bromado. Enquanto a espuma clorada adsorveu cerca de 53% (39,5 mg/L) em aproximadamente 20 minutos de ciclo, a espuma bromada obtida com o poliol bromado a partir da N-bromo-succinimida resultou num máximo de 42,2% de adsorção (Figura 46). Essa diferença pode ser justificada por dois fatores: pelo impedimento estérico causado pelo bromo que pode dificultar a aproximação das moléculas de PCB e pela maior eletronegatividade do átomo de cloro que possibilita a formação de um dipolo eletrônico mais intenso na molécula o que torna a adsorção mais efetiva.

Diante destes resultados a eficiência da espuma halogenada em adsorver efetivamente as PCB's pode ser explicada com base no efeito eletrônico imposto pelos átomos de bromo e de cloro.

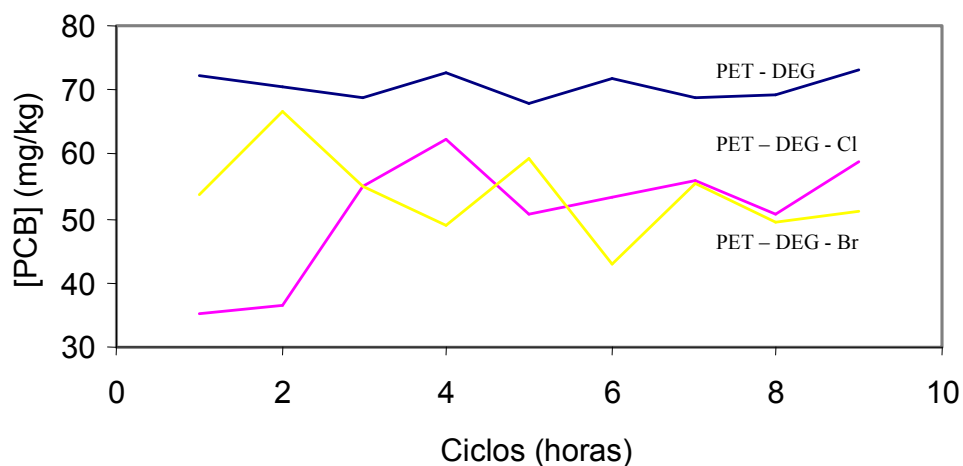


FIGURA 46 – GRÁFICO DE ADSORÇÃO DA ESPUMA COM PET-DEG, PET-DEG-CL E PET-DEG-BR.

Não foi testada a capacidade de adsorção das espumas bromadas através da reação do PET-DEG com o Br_2 catalisada com cloreto férrico devido ao baixo teor de halogênio incorporado ao poliols, considerado a metodologia adotada (aproximadamente 13% de Br).

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível determinar uma espuma ideal para a aplicação no óleo mineral.

A reação para a formação do padrão de poliol bromado foi realizada com sucesso tendo como produto um poliol de baixa massa molar capaz de ser utilizado como precursor de espumas uretânicas.

A diminuição da massa molar do PET por transesterificação foi bem sucedida tendo sido obtido um oligômero de massa molar média de 683 com terminação hidroxílica.

Os produtos das reações de modificação do PET transesterificado apresentaram uma substituição de aproximadamente 22% na cloração com NCS e na bromação com NBS e de aproximadamente 13% na bromação com Br_2 .

Os filtros obtidos das espumas uretânicas confeccionadas com os polióis sintetizados se apresentaram como um método eficiente de tratar o óleo mineral isolante contaminado com PCB. A espuma contendo o PET-DEG-Cl adsorveu 53% do PCB em aproximadamente uma hora de ciclo.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. TRINDADE, E. M. **Estudo do envelhecimento de resinas funcionalizadas no tratamento de óleo mineral isolante**, Rio de Janeiro, 1997. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
2. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 8. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2003.
3. GLAUSCH, A.; HAGN, J.; SCHURIG, V.; Enantioselective determination of chiral 2, 2',3, 3', 4, 6'- hexachlorobiphenyl (PCB 123) in human milk samples by multidimensional gas chromatography / electron capture detection and by mass spectrometry, **Chemosphere**, 95(1995).
4. YENG, H. Y.; WONG, C.C.; WONG, C. K. C. Differential expression of CYP1A1 mRNA in gill, intestini and liver of tilapia fed with PCB Aroclor-1254 and Aroclor-1260 spiked food. **Chemosphere**, 52 (2003).
5. FELIP, E.; DOMENICO, A.; MINIERO, SILVESTRONI, L. Polychlorobiphenyls and other organochlorine compounds in human follicular fluid. **Chemosphere**, 54 (2004).
6. SILVA, S. P. et.al. O legado das bifenilas policloradas. **Química Nova**, set./out. 1999.
7. BACKE, C.; COUSINS, I.T.; LARSSON, P. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of congeners in the south of Sweden. **Chemosphere**, 128(2004).

8. TUSSCHER, G. W.; KOPPE, J. Perinatal dioxin exposure and later effects – a review. **Chemosphere**, 54 (2004).
9. SACHER, E. A. Re-examination of the polyurethane reaction. **J. of Macromol. Sci – Phys**, B16, 4, 525-538, 1979.
10. <<http://www.meioambiente.com.br/ContaminacaoPCB.htm>> Acesso em: 29 de jul. de 2002.
11. COUTINHO, F. M. B.; ALVES, L. S. & DELPECH, M. C. Poliuretanos em dispersão aquosa. **Anais da ABQ**, 47 (1998).
12. VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**, 2. ed. Rio de Janeiro.
13. ROBERTSON, W. G. P.; STUTCHBURY, J. E. Kinetics of some alcohol-isocyanate reactions. **J. of Chem. Soc. C** 4000-4003, 1964.
14. HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, 2003.
15. SACHER, E. A. Re-examination of the polyurethane reaction. **J. of Macromol. Sci – Phys**, B16 (1979).
16. AGNELLI, J. A. M. **Síntese e propriedades de poliuretanos obtidos a partir do polibutadieno líquido hidroxilado e seus derivados hidrogenados**. Rio de Janeiro, 1983, Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de polímeros) Instituto de macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

17. WOODS, G. **The ICI Polyurethanes Book**. 1. ed. New York: ICI Polyurethanes, 1987.
18. ARSHADY, R., The allophanate link in polyurethane synthesis, **Polymer**, 31 (1990).
19. KOTHANDARAMAN, H. et al. Crosslinking studies of polyether-ester-based polyurethane systems. **J. of Appl. Pol. Sci.**, 39, 943-954, 1990.
20. LUDWIG, B. W.; URBAN, M. W. Quantitative Determination of Isocyanate Concentration in Crosslinked Polyurethane Coatings. *Journal of Coatings Technology*, v. 68, n. 857, p. 93-97, 1996.
21. DUFF, A., GANSOW, M., Polyurethane foam chemistry for automotive seating. **J. Cell. Plast.**, 25 (1989).
22. BACKUS, J. K. et al Polyurethane foam chemistry for automotive seating, **J. Cell. Plast.**, 25 (1989).
23. RYAN, P. W. Urethane elastomers based on hydroxyl terminated polybutadienes. **Polymer**, 17 (1970).
24. ALCÂNTARA, R. L., et al. Propriedades mecânicas de resíduos plásticos urbanos da região nordeste. I – Influência das Condições de Processamento. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, Julho/Set., 1995, 42 – 47.

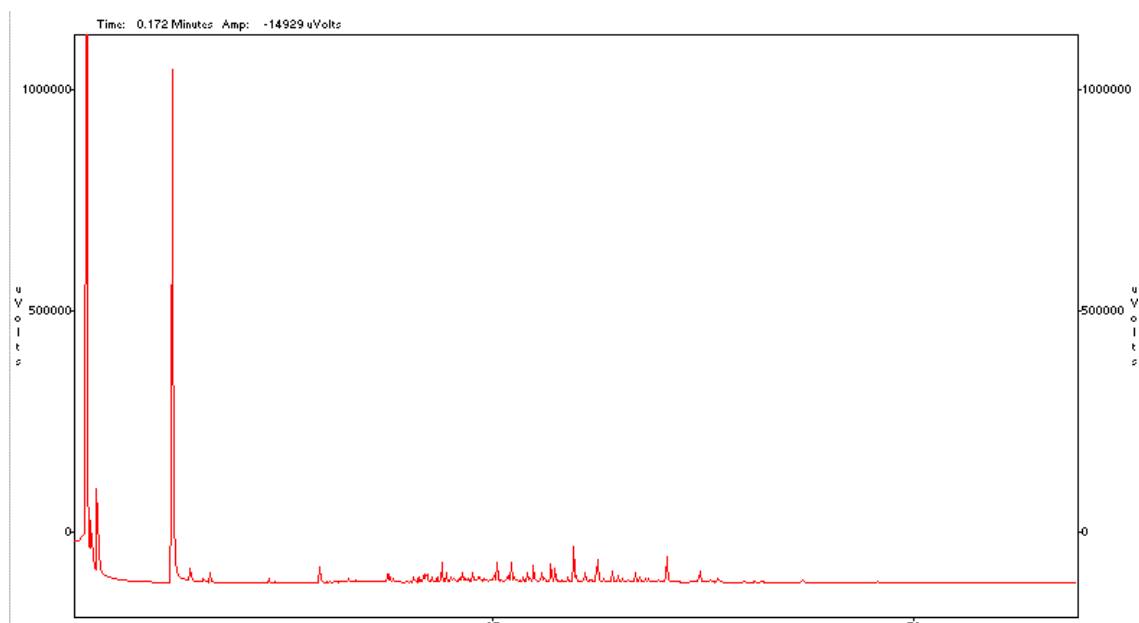
25. AGNELLI, J. M. Reciclagem de polímeros. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, Out./Dez., 1996, 9 – 18.
26. <http://www.aultima_arcadebnoe.com/energia.htm> Acesso em: 22 de jul. de 2002.
27. <<http://www.compam.com.br/oqueereciclagem.htm>> Acesso em: 25 de jul. de 2002.
28. <<http://www.plastico.com.br>> Acesso em: 25 de jul. de 2002.
29. MANCINI, S. D. , et. al. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerantes pós consumo. **Polímeros – Ciência e Tecnologia** – Abril/Junho, 1998, 68 – 75.
30. LIMA, D. M. M, **Espumas rígidas de poliuretano à base de PET quimicamente reciclado**. Rio de Janeiro, 1994, Dissertação (Mestrado em química orgânica), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
31. GINTS, D. Glycolytic recycle of poly(ethylene terephthalate) (PET). **Makromol. Chem.**, 57 (1992).
32. <http://www.abrapet.com.br> Acessado em: 19 de mar. de 2004.

33. ADEN, M. A., et.al., Transesterification of poly(ethylene terephthalate); **Polym. Prep.**, 28(1987).
34. CHEN, J. Y., et al.; Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. **J. Appl. Polym. Sci.**, 42 (1991).
35. NEVREKAR., N.B.; NAIK, G. A.; JOSHI, K. A. A hot melt adhesive from polyester waste. **J. Adhes. Sci. Tech.** (1987).
36. ADEN, M. A. et. al. Transesterification of poly(ethylene terephthalate). **Polym. Prep.**, 28 (1987)
37. PEE, K.; UNVERSUCHT, S. Biological dehalogenation and halogenation reactions, **Chemosphere**, 52 (2003).
38. ALLINGER, N. L.; et. al. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1978.
39. <<http://www.ufscar.gov.br/halogenação> Acessado em: 24 de maio de 2003.
40. SOLOMONS, T. W.G **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros, 1996.
41. YAMANE, T., MITSUDERA, H., SHUNDOH, T. Highly regioselective direct halogenation: a simple and efficient method for preparing 4-halomethyl-5-methyl-2-aryl-1,3-thiazoles. **Tetrahedron Letters**, 45 (2004).

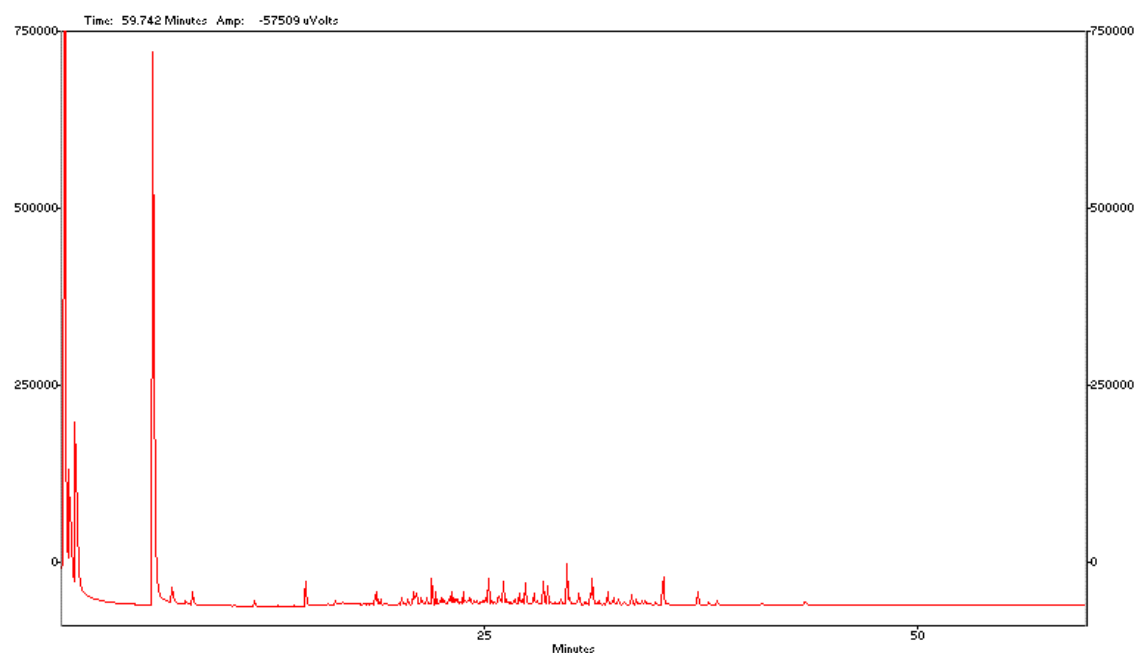
42. STREITWIESER A., HEATHCOCK, C., KOSOWER, E. W. **Introduction to Organic Chemistry**, 4. ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
43. XIA, C.; ADVINCULA, R. C. Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units. **Macromolecules** 34, 5854-5859, 2001.
44. VOGEL'S, **Textbook of practical organic chemistry**. 5. ed. New York: Logman, 1989.
45. ZAWADZKI, S. F. **Poliésteres oligoméricos como plastificantes para PVC**, Rio de Janeiro, 1989, 185 f., Dissertação (Mestrado em ciência), Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
46. SILVERTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000.
47. COLLINS, C.H., BRAGA, G. L., BONATTO, P. S., **Introdução a métodos cromatográficos**. 2. ed., Campinas: Unicamp, 1990.
48. LUCAS, E. F.; SOARES, B.G., MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**, 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
49. RUDIN, A. **Elements of Polymer Science and Engineers: An introductory text and reference engineers and chemistry**, 2. ed. New York: Academic Press, 1982.

50. CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros**, 1. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
51. BACCAN, N. et. al., **Química analítica quantitativa elementar**, 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1979.
52. STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry na introduction**, 3. ed. London: Oxford, 1999.
53. HOLLAND, B. J.; HAY, J. N., The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, **Polymer**, 43 (2002).
54. KAO, C. Y.; CHENG, W. H.; WAN, B. Z., Investigation of glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry, **Thermochimica Acta**, 292 (1997).
55. QIAN, Z. Y. ; LI, S.; HE, Y.; LIU, X., Synthesis and in vitro degradation study of poly(ethylene terephthalate)/ poly(ethylene glycol) (PET/PEG) multiblock copolymer, **Pol. Deg. and Stab.**, 25 (2003).
56. ARII, T.; ICHIHARA, S.; NAKAGAWA, H.; FUJII, N., A kinetic study of the thermal decomposition of polyesters by controlled-rate thermogravimetry, **Thermochimica Acta**, 319 (1998).

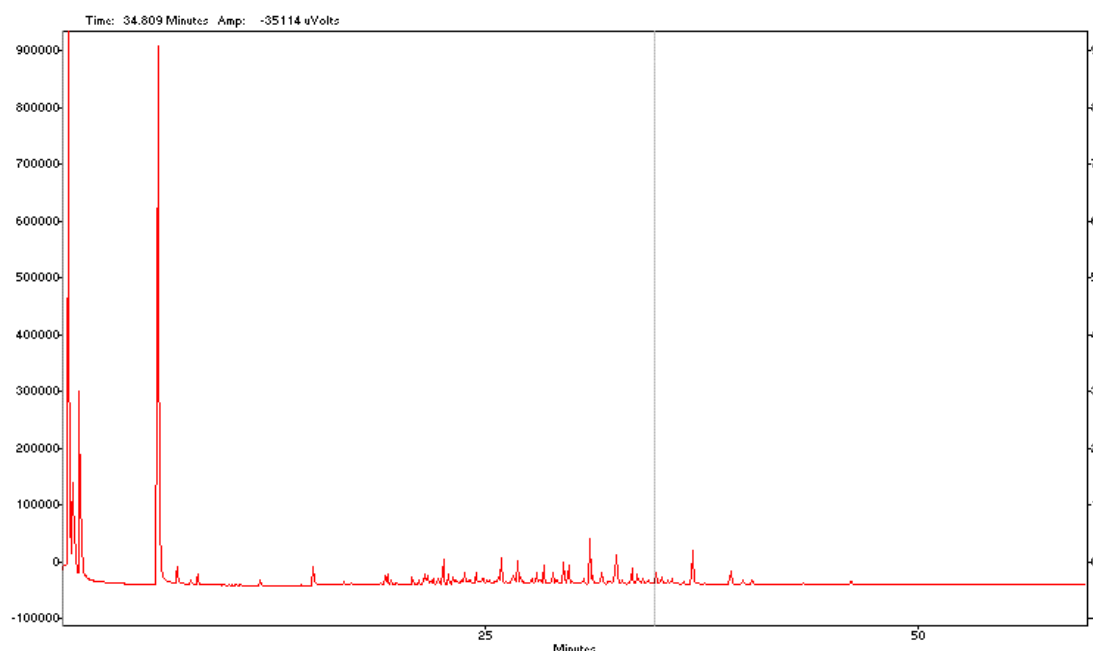
7 – ANEXO I



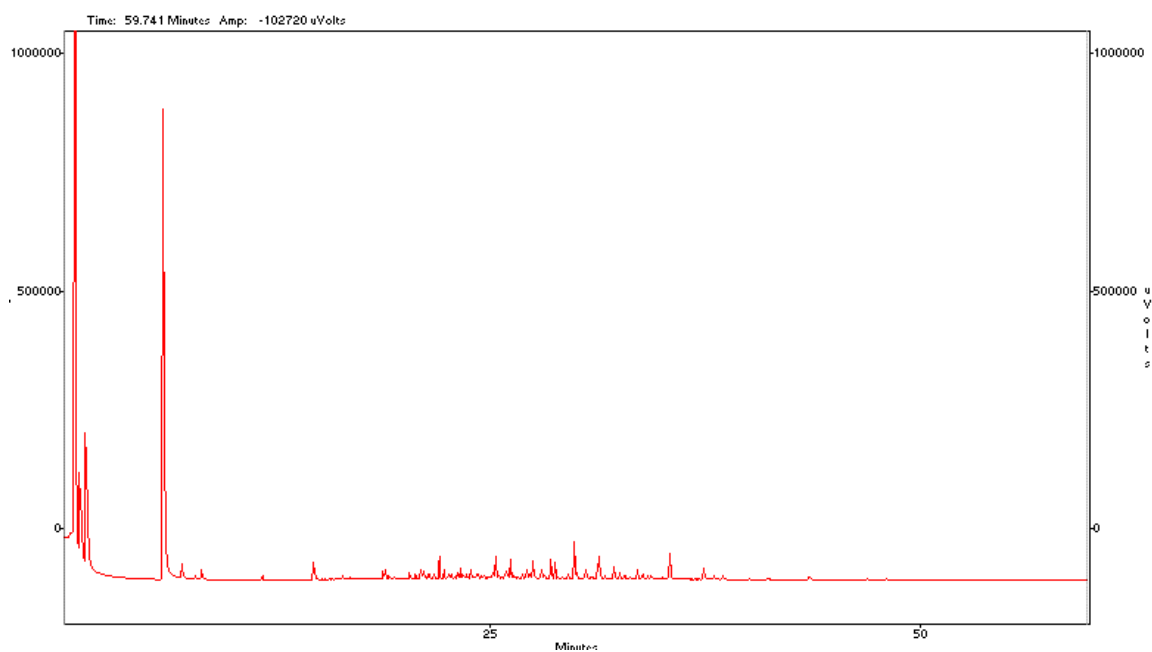
CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE ANTES DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DO PCB POR ESPUMA URETÂNICAS MODIFICADAS.



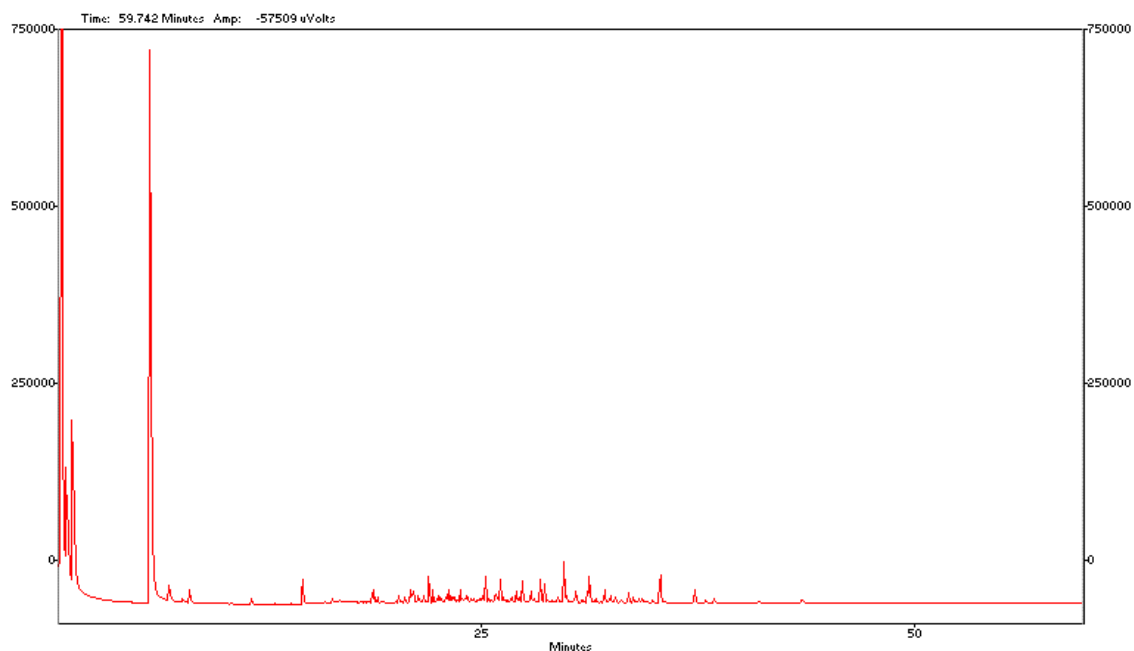
CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS CINCO HORAS DE CICLO PARA ADSORÇÃO DO PCB PELA ESPUMA COM AF-DEG.



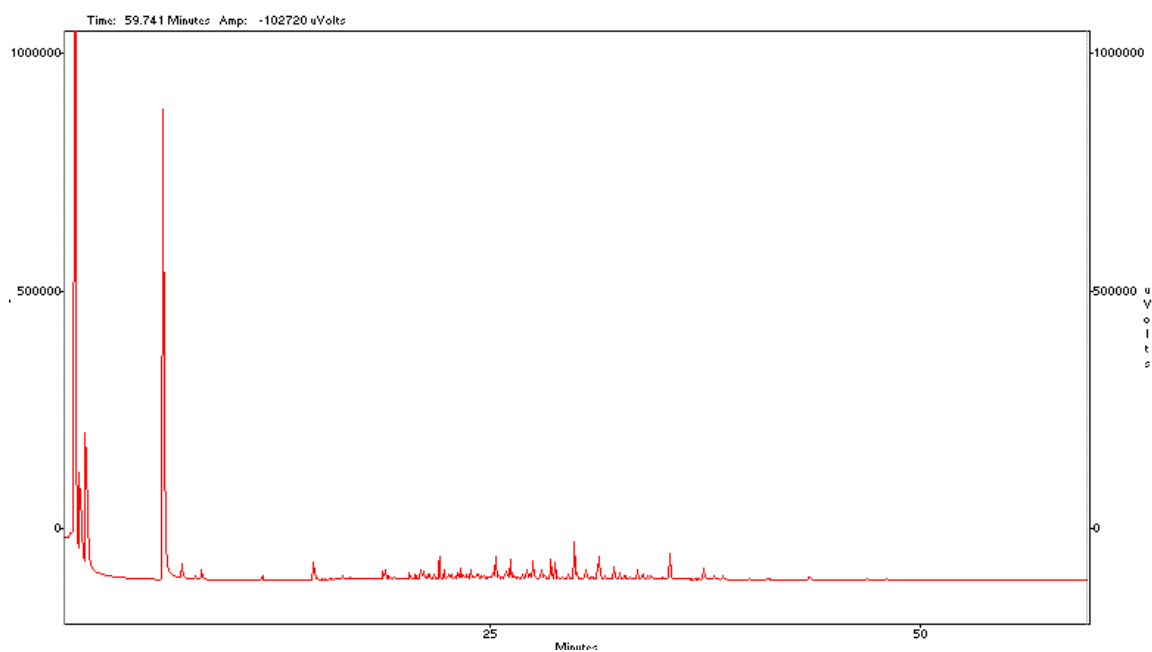
CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS CINCO HORAS DE CICLO PARA
 ADSORÇÃO DO PCB PELA ESPUMA COM ATBF-DEG.



CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS CINCO HORAS DE CICLO PARA
 ADSORÇÃO DO PCB PELA ESPUMA COM PET-DEG.



CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS CINCO HORAS DE CICLO PARA
ADSORÇÃO DO PCB PELA ESPUMA COM PET-DEG-CL.



CROMATOGRAMA DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE APÓS CINCO HORAS DE CICLO PARA
ADSORÇÃO DO PCB PELA ESPUMA COM PET-DEG-BR.

